

38
2oj.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

CONTROL DE CALIDAD DE
METANOL INDUSTRIAL



EXAMEN DE PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A :

ADRIANA ORTIZ CASTRO



MEXICO. D. F.

1992

FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

INDICE

	PAG.
CAPITULO 1	
GENERALIDADES	6
CAPITULO 2	
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL I	56
CAPITULO 3	
RESULTADOS I	58
CAPITULO 4	
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL II	63
CAPITULO 5	
CONCLUSIONES	81
CAPITULO 6	
BIBLIOGRAFIA	83

INTRODUCCION

Dentro de la materia de Química Experimental Aplicada (clave 1830), de la Licenciatura de Química, se realiza como parte del programa el control de calidad de un producto comercial, con la finalidad de que el estudiante logre establecer comparaciones en relación a las necesidades de un mercado, actualmente integrado a una zona comercial internacional. Como parte de este control de calidad y dentro del Convenio Interinstitucional PEMEX-IMP-UNAM, se realizó una visita al Complejo Petroquímica "Independencia", en donde se conoció las instalaciones del laboratorio de control de calidad y las plantas de proceso para obtener metanol. El control de calidad que se le realiza al metanol industrial ha sufrido algunas modificaciones en los últimos años, en especial ante las nuevas expectativas de crecimiento y uso del producto en el mercado mundial.

El presente trabajo tiene como objetivo realizar un estudio comparativo de las diferentes calidades de metanol que se tiene en el mercado nacional, el cumplimiento de las normas nacionales, y revisar los avances en la normatividad internacional para establecer elementos de juicio evaluatorio del nivel técnico que se tiene en el país para enfrentar las nuevas estrategias de mercadotecnia.

CAPITULO 1

GENERALIDADES

GENERALIDADES

El metanol es el noveno compuesto químico orgánico de mayor producción en los Estados Unidos así como en todo el mundo. La producción anual en los Estados Unidos es aproximadamente de 3 millones de toneladas con una producción mundial de 13 millones aproximadamente. El metanol fue obtenido comercialmente por primera vez hace 150 años por la destilación destructiva de la madera. Actualmente es producido principalmente por la reformación de gas natural vía un gas de síntesis intermedio. Sin embargo, el metanol puede y es producido con materias primas alternativas como carbón y residuos de combustibles.

I. Propiedades físicas. El metanol, o alcohol metílico, es un líquido claro, incoloro y altamente polar con olor suave. Es miscible con agua, alcohol, éter, y muchos disolventes orgánicos comunes como ésteres, cetonas, hidrocarburos clorados y éter de petróleo. El metanol disuelve a una cantidad limitada de hidrocarburos alifáticos y aceites vegetales. Las propiedades físicas generales del metanol son presentados en la Tabla 1.

II. Reacciones del metanol. El metanol es el primero en la serie de alcoholes alifáticos, monohidroxílicos y lleva a cabo muchas de las reacciones características de esta clase de compuestos químicos. El metanol es además un miembro atípico de esta serie, ya que contiene sólo un átomo de carbono, por

ejemplo, no puede formar olefinas análogas formadas por muchos de los alcoholes superiores.

Las reacciones de alcoholes alifáticos incluyendo al metanol generalmente involucran al grupo hidroxilo, tanto a través del rompimiento del enlace C-O o del enlace O-H, y la sustitución o desplazamiento del grupo -H ó -OH. Los enlaces O-H y C-O en los alcoholes son relativamente fuertes, aunque son polares y lábiles cinéticamente. Las energías de disociación homolítica del enlace son del orden de 90 a 100 Kcal/mol. Debido a esta fuerza de enlace, a menudo es necesaria una activación de estos enlaces para obtener velocidades de reacción aceptables.

III. Usos y aplicaciones. En general, el metanol se utiliza principalmente como disolvente y como reactivo (agente metilante).

Metanol como reactivo.- Aproximadamente el 73% del metanol producido, es usado como materia prima en la producción de otros productos químicos. De esta cantidad, aproximadamente el 54% es usado en la producción de formaldehído. Al ácido acético, cloroetano, etilaminas, y el dimetil tereftalato (DMT) les corresponde 12, 9, 5 y 4% respectivamente. El 16% restante es distribuido en otros productos variados. Los derivados químicos primarios del metanol y sus incrementos estimados en la demanda mundial se muestran en la Tabla 2.

TABLA 1

PROPIEDADES	VALOR
Peso molecular	32.042g/gmol
Densidad, líquido a 25° C	0.78663g/cm ³
Gravedad específica, vapor/aire=1)	1.11
Punto de ebullición	64.70° C
Punto de congelamiento	-97.68° C
Solubilidad en agua	Miscible
Presión de vapor a 25° C	127.2mmHg
Energía libre de formación, líquido a 25° C	-39.869Kcal/gmol
Calor de combustión, líquido a 25° C HHV	5.416Kcal/g
Calor de formación, líquido a 25° C LHV	4.760Kcal/g
Calor de fusión	0.0246Kcal/g
Calor de vaporización al punto normal de ebullición	0.2698Kcal/g
Viscosidad, líquido a 25° C	0.541cp
Viscosidad, vapor a 25° C	0.00968cp
Calor específico, líquido a 25° C	0.6054cal/hC
Calor específico, vapor a 25° C	0.3274cal/hC
Conductividad térmica, líquido a 25° C	163.5cal/hmC
Conductividad térmica, vapor a 25° C	12.1cal/hmC
Temperatura crítica	239.43° C
Presión crítica	79.9atm
Densidad crítica	272g/L
Volumen crítico	0.118L/gmol
Compresibilidad crítica	0.224
Flamabilidad en aire a 273° C	
Límite inferior	6.3vol%
Límite superior	39.2vol%
Temperatura de autoignición	470° C
Punto de inflamación, copa abierta	15.6° C
Punto de inflamación, copa cerrada	12.2° C
Presión de vapor	2.21b/in ²
Tensión superficial en aire a 20° C	22.6din/cm
Constante dieléctrica a 25° C	32.63mhos
Conductividad eléctrica a 25° C	1.5E09mhos/cm ³
Coefficiente de expansión a 55° C	0.00124fracción
Índice de refracción	1.3284n ₂₀ ^D
No. Chemical Abstract	67-56-1
No. NIOSH	PC 1400000
No. HAZCHEM	2 PE
No. UN	1230
Transporte vía terrestre	
Señal de riesgo	No.1230 liq.inflamable
HAZCHEM	2 PE
Transporte vía aérea	
Código ICAO/IATA	No. 1230
Cantidad máxima en avión de carga	60 l
Cantidad máxima en avión de pasajeros	1 l

TABLA 2

Derivados primarios de metanol
e incremento estimado en la demanda mundial
de 1980 a 1985.

Formaldehído	2.5-3.0%
Acido acético	2.3-2.5%
Clorometanos	2.7-3.0%
Metilaminas	2.0%
DMT	2.0%

Combustibles metilados. Desde los almacenamientos de petróleo de 1973 y 1979, varios países, incluyendo Estados Unidos han puesto gran importancia en buscar una medida que les de independencia energética. En la búsqueda de combustibles alternativos viables, el metanol es reconocido como un combustible apto. El metanol ofrece una alternativa económica y ecológica para sustituir al petróleo. El metanol tiene muy bajas emisiones, comparado con los combustibles convencionales, de NO_x , monóxido de carbono y partículas. El metanol además puede ser producido por tecnología conocida a partir de una variedad de materiales alternativos incluyendo gas natural, carbón y biomasa, y no requiere subsidios gubernamentales para ser competitivo con los derivados del petróleo.

El crecimiento en el consumo de metanol como un combustible depende de algunos factores incluyendo: programas para sustituir el plomo de gasolinas, economía de combustibles, las necesidades para resolver problemas de emisiones al medio ambiente, y leyes regionales y nacionales. Hay cinco áreas de uso final como combustible, algunas de las cuales aún están en etapa de desarrollo: mezclas de gasolina, metanol neto, combustible metilado para aplicaciones estacionarias, MTBE, y el proceso MTG de Mobil.

Metil Tercbutil Eter (MTBE).- El consumo de metanol en MTBE ha aumentado significativamente en los años recientes debido a la sustitución de tetraetilo de plomo en la gasolina. La adición de MTBE a la gasolina es un medio efectivo en costo, y aumenta el octanaje mientras se mantiene la buena combustión de la gasolina que se consume. La disponibilidad del metanol tanto como de la tecnología establecida para producir el MTBE aporta un medio económicamente atractivo para satisfacer las necesidades de octanaje.

Además de su uso como disolvente, que ya se había indicado con anterioridad, el metanol tiene otros usos miscelaneos.

Usos miscelaneos.- Uno de los primeros ejemplos de ingeniería genética con significación comercial, fue el desarrollo de un proceso biosintético para la producción de

proteína unicelular SCP. Single-Cell Protein) a partir de sustratos ricos en carbono, como el metanol. Un número de compañías han llevado a cabo investigaciones en esta área, incluyendo: Imperial Chemical Industries Ltd. (ICI), Sumitomo Chemical, etc. Como dato, la unidad de SCP operando comercialmente que usa metanol es el proceso "Pruteen" de ICI de 50,00 ton/año, localizada en Billingham Inglaterra [32].

Otros usos miscelaneos finales, incluyen el uso de metanol como anticongelante en regiones polares, y fluido limpiador de parabrisas de automovil.

IV. Toxicidad. El metanol es un producto altamente tóxico e inflamable cuya ingestión o inhalación puede causar ceguera o la muerte.

Una concentración de 200 ppm, es considerada la concentración máxima permisible en un ambiente de trabajo de 8 horas continuas (inhalación). El contacto prolongado o repetido con la piel debe ser evitado. Las personas que están expuestas regularmente al metanol y sus vapores, deben ser examinadas al menos anualmente o con mayor frecuencia. El examen médico debe incluir agudeza visual debido a que el metanol daña el sistema nervioso central, actuando específicamente sobre el nervio óptico. La ceguera que resulta de la inhalación del metanol puede ocurrir unas pocas horas después de la exposición o puede tardarse varios días. Los cambios degenerativos en los pulmones,

hígado, corazón y otros órganos también pueden estar presentes. Se cree que la toxicidad del metanol es debida al formaldehído y ácido fórmico producidos en el cuerpo. Los síntomas de envenenamiento por metanol incluyen debilitamiento, mareos, dolor de cabeza, náuseas, dolor abdominal, vómito, disminución de la visión e inconsciencia [1].

El LD₅₀ por ingestión oral para ratas, es de 6.2 a 13 g/Kg. La ingestión de cantidades subletales pueden llevar a narcosis, acidosis, y pérdida en el enfoque de la visión [2].

Manejo y almacenamiento [3].- Cuando se maneja metanol debe existir una ventilación adecuada para prevenir la acumulación de vapores. En muchos casos la ventilación general de laboratorios o lugares de trabajo será adecuada, pero en algunos casos una campana con extracción es necesaria. La protección de la piel es necesaria cuando se está expuesto. Pequeñas cantidades pueden ser almacenadas en los laboratorios en contenedores de vidrio, pero grandes cantidades deben ser almacenados en recipientes metálicos en un almacén de líquidos inflamables que esté libre de fuentes de ignición.

Tratamiento de desechos [3].- Suspender todas las fuentes de ignición y vestir ropa protectora. Absorber pequeños derrames con papel y remover a un área segura para quemarse. Enjuagar el área contaminada con abundante agua. Para derrames grandes,

absorber con arena o vermiculita y remover a un lugar seguro para quemar o sepultar. La incineración es un método recomendado de desecho en conjunto con un líquido más inflamable. Los derrames pequeños (5 a 10 ml) pueden ser descargados a los drenajes.

Precauciones de fuego [3].- Use extinguidores de espuma resistente al alcohol, polvo seco, dióxido de carbono o de hidrocarburos halogenados para fuegos provocados por metanol. Fuegos grandes deben ser atacados con espuma resistente al alcohol, mientras fuegos pequeños pueden ser extinguidos por dilución con cantidades abundantes de agua.

V. Procesos de obtención. A. Perspectiva histórica.- El primer proceso comercial para la obtención de metanol, fue mediante la destilación destructiva de la madera, de aquí el nombre común para el metanol de alcohol de madera. El metanol derivado de la madera o natural fue esencialmente, la única fuente de metanol desde principios del año 1830 hasta la mitad de los años 1920's, cuando una nueva ruta sintética para el metanol fue comercializada por BASF en Alemania. Previamente a la introducción de metanol sintético el metanol natural fue considerado un producto químico y era utilizado principalmente como desnaturalizante en etanol. La demanda para el metanol en los 20's fue solo de 15 a 30 mil toneladas/año en Estados Unidos, con un precio altamente fluctuante de 200 a 400 dolares/ton. Con la introducción del metanol sintético disponible de 70 a 100

dolares/tonelada, la demanda de metanol para uso como un intermediario químico aumentó por arriba de las 60 mil toneladas/año para principios de los 40's. La producción de metanol natural continuó con sólo unas pocas miles de toneladas por año.

El primer proceso de metanol sintético comercial a gran escala fue introducido por BASF en 1923 (33). El proceso estaba basado en la reacción de gas de síntesis (una mezcla de hidrógeno y óxidos de carbono) sobre un catalizador de cromita de zinc, a temperaturas relativamente altas (300-400°C) y presiones altas (250-350 atm). El gas de síntesis era obtenido de hulla por la reacción de agua-gas.



La primera unidad de metanol sintético en los Estados Unidos estaba localizada en Belle, Virginia del Oeste, un subsidiario de Dupont, y la operación empezó en 1927. La unidad, estaba instalada realmente para remover del 1 al 2% de impurezas de monóxido de carbono en el gas de síntesis de amoníaco, utilizando la reacción de síntesis de metanol como un paso de purificación, a fines de la Segunda Guerra Mundial, el metanol era producido principalmente como un producto secundario usando

gas de síntesis por medio de la reacción agua-gas o gas pobre. Estos gases son obtenidos también en fermentación, hornos de coque y quemadores de acero. Estas unidades de metanol eran relativamente pequeñas.

Uno de los mayores cambios tecnológicos que se pasaron por alto en la producción de metanol, fue la conversión de gas de agua a gas natural, como una fuente de gas de síntesis para alimentar los convertidores de metanol. El gas de síntesis de gas natural era de mayor calidad, conteniendo mucho menos impurezas y veneno de catalizador y era fácilmente disponible en cantidades ilimitadas. En 1948 cerca del 77% del CO usado era derivado del gas natural.

8. Comparación de tecnologías -presión baja vs. presión alta.

Por 1965 (4), la unidad de metanol de alta presión tenía principalmente las siguientes características:

- Capacidad de 70 a 150 mil toneladas por año.
- Operación a 350 atmosferas.
- Uso de compresores centrifugos por arriba de 210 atmósferas y compresores recíprocos para presiones superiores a 310 atmosferas.
- Consumo aproximado de 11 a 12 millones de Kcal/ton de metanol (130-140 pies³ de gas por galón).

En 1966 Imperial Chemical Industries (ICI) en Inglaterra anunció el segundo principal adelanto en la tecnología del metanol, el proceso ICI a baja presión para la síntesis de metanol, utilizando un catalizador de cobre patentado. La alta actividad del catalizador de cobre, permitió que la reacción de síntesis de metanol procediera a niveles comercialmente aceptables, a temperaturas relativamente bajas (220-280° C) y, por lo tanto, la operación se lleva a cabo a presiones significativamente reducidas (50 atm), en comparación a la necesaria para el proceso a alta presión (350 atm).

El proceso ICI a baja presión es más económico que el proceso a alta presión, tanto en costos fijos como en costos de operación. El convertidor utilizado por ICI era adiabático de tipo "quench". Las ventajas principales del proceso a baja presión comparadas con el de alta fueron:

- Incremento en la eficiencia de la producción de metanol, tanto por la reducción de consumo de energía como la mejora en la selectividad.
- Reducción de costos y conservación de los compresores de gas, llevando a mejores flujos de entrada.
- Convertidor sencillo simple.
- Mejora en la confiabilidad de operación de la planta.
- Mayor adaptabilidad, tanto para unidades de capacidad pequeña como para trenes con operación mayor.

Para 1980 en los Estados Unidos todas las unidades de alta presión se convirtieron a unidades de baja presión.

Un buen número de mejoras han sido hechas en estos primeros procesos de metanol, principalmente en el área de eficiencia de energía. Actualmente, las unidades modernas a baja presión tienen una capacidad de cerca de 400 a 700 mil ton/año, operando a 50-100 atm., construcción de tren sencillo, y consumo de 7 a 8 millones de kcal/ton.

La Figura 1 presenta un diagrama de flujo simplificado del proceso para una unidad de metanol típica, generando el gas de síntesis mediante la reformación de gas natural con vapor de agua. Este diagrama será explicado con más detalle posteriormente. El gas de síntesis puede ser producido por reformación de gas natural, como muestra la Figura, o por otros métodos, por ejemplo oxidación parcial de combustible o nula, o reformación de nafta. La sección del proceso de gas de síntesis para esos procesos será diferente a la sección de reformación del gas natural ilustrada. Sin embargo, la sección de síntesis de metanol y de purificación se parecerán mucho entre sí.

Los requerimientos típicos por tonelada para una unidad moderna de metanol se muestra en la Tabla 3.

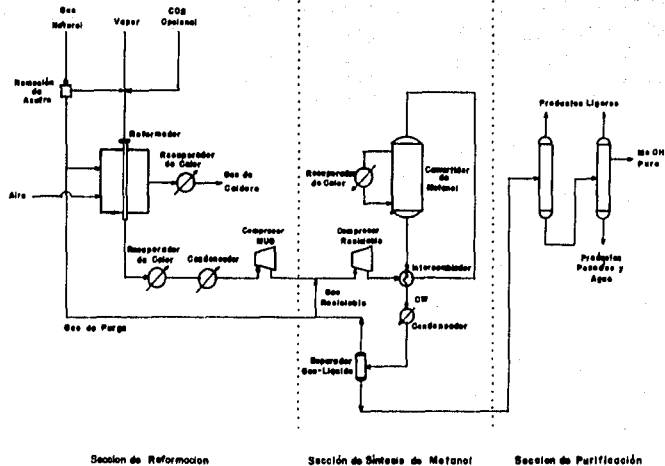


FIG.1. Diagrama de flujo del proceso para una unidad típica de metanol.

TABLA 3

Requerimientos para una unidad típica de metanol
(cantidades por tonelada de metanol)

		Gas natural (no CO ₂)	Nafta	Aceite Combustible
Alimentación y combustible	MMKcal MBTU/gal	7.3 86	7.7 91	7.8 92
Potencia eléctrica	KWh	35	35	88
Agua de Enfriamiento	m ³	70	64	88
Agua de Alimentación	m ³	1.15	1.15	0.75
Catalizador 1985	\$	1.50	1.80	1.80

C. Manufactura de "syngas". El proceso de síntesis de metanol requiere gas de síntesis "syngas" como alimentación. El "syngas" es una mezcla principalmente de hidrogeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono, se produce usualmente, por reformación catalítica, por vapor de alimentaciones de hidrocarburos, o por oxidación parcial catalítica de hidrocarburos o hulla.

1) Syngas de hidrocarburos.- La mayoría de las plantas de metanol, hoy en día, utilizan reformación de hidrocarburos

catalizada por vapor para la producción de "syngas", basada en la tecnología que fue desarrollada alrededor de 1930 y llegó a ser ampliamente aceptada a mediados de los años 50's. El proceso consiste en dos pasos: desulfurización y la reacción de reformación por vapor.

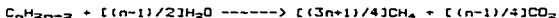
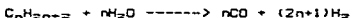
a) Desulfurización. La alimentación de hidrocarburos para reformación por vapor debe tener un contenido muy bajo de azufre, ya que los catalizadores de níquel son muy susceptibles a envenenamiento, aún a niveles más bajos de 0.5 ppm. En muchos casos, el azufre puede ser removido por adsorción sobre una cama de carbón activado de 15 a 50° C.

La cama de carbón activado adsorbe compuestos de azufre de alto punto de ebullición, como los mercaptanos, más fácilmente que los compuestos de bajo punto de ebullición, como el sulfuro de hidrógeno. Como resultado, puede ser necesaria la adsorción, sobre una cama de resguardo de óxido de zinc a temperaturas en el rango de 340 a 370° C. El uso de óxido de zinc puede preferirse sobre carbón activado cuando están presentes cantidades significativamente altas de hidrocarburos condensables, ya que estos pueden saturar rápidamente al adsorbente del carbón.

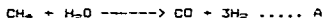
La hidrodesulfurización puede ser necesaria para compuestos orgánicos de azufre que no son removidos por óxido de zinc ni por camas de carbón. Este se realiza mezclando el flujo que contiene el azufre con hidrógeno, de tal manera que el contenido de hidrógeno es aproximadamente del 5%, la mezcla resultante es

pasada sobre una cama de catalizador de coque o níquel a temperatura de 290° a 370°C. bajo estas condiciones. los compuestos orgánicos de azufre son convertidos a sulfuro de hidrógeno, que puede ser removido en una cama de óxido de zinc.

b) Reformación por vapor. Una vez que el azufre ha sido removido del flujo de alimentación de hidrocarburos, el gas es mezclado con vapor y es reformado para producir el gas de síntesis. Las siguientes reacciones ocurren en el reformador:

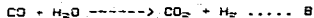


Las tres reacciones son endotérmicas, y en reformadores a escala comercial las tres proceden por completo. El equilibrio de reformación primario involucra metano y vapor:



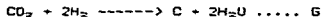
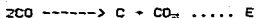
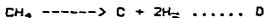
$$\Delta H_{298K} = 206.08 \text{ KJ/gmol}$$

La reacción de equilibrio, de monóxido de carbono con agua a menudo recurre a la reacción alterna agua-gas, y es también una reacción significativa en el proceso:



$$\Delta H_{298\text{K}} = -41.17 \text{ KJ/gmol}$$

Hay que resaltar que la reacción de reformación A es endotérmica y que la reacción alterna agua-gas B es exotérmica. En el reformador pueden ocurrir reacciones indeseables, resultando acumulación de carbono sobre las paredes del reactor y sobre la superficie o los poros del catalizador.



Un examen crítico de las reacciones presentadas arriba, permite hacer conclusiones preliminares concernientes a la operación de reformación. Ya que la reacción de reformación es endotérmica y la reacción alterna agua-gas es exotérmica, es obvio que menos metano y más monóxido de carbono e hidrógeno pueden ser obtenidos a altas temperaturas. El principio de Le

Chatelier aplicado a la ecuación A, sugiere que al bajar la presión disminuiría la cantidad de metano en el flujo del producto del reformador. De similar manera, al incrementar la presión parcial de vapor, aumenta la conversión de metanol y disminuye la cantidad de este en el producto.

La deposición de carbono (ecuación E) puede ser teóricamente prevenida manteniendo el vapor en exceso. La relación del vapor mínimo y el carbón, en general, aumenta conforme la temperatura incrementa. A altas temperaturas las consideraciones cinéticas de acumulación del carbono anulan los cálculos de equilibrio. Muchos fabricantes de catalizadores para reformador, incluyen compuestos de metales alcalinos como un medio para prevenir la deposición.

Los catalizadores para reformación usualmente contienen de 12 a 25% de níquel, como óxido de níquel, soportado sobre aluminato de calcio, alumina o titanio aluminato de calcio. Los compuestos de metales alcalinos incluyen silicato de aluminio, carbonato de potasio y polialuminato de potasio. El azufre, el cloro y los compuestos de arsénico envenenan los catalizadores, el envenenamiento de azufre es reversible pero los de cloro y arsénico son severos e irreversibles.

La reformaación debe ser llevada a cabo, en un quemador con cientos de tubos paralelos que contienen catalizador.

Para una alimentación de gas natural, el gas de síntesis producido contiene de 73 a 76% de hidrógeno, 12 a 16% de monóxido

de carbono, de 8 a 10% de dióxido de carbono y 1.3 a 3% de metano.

El gas de síntesis manufacturado a partir de gas natural, contiene un exceso de hidrógeno para las reacciones de síntesis de metanol. Si se dispone de un flujo auxiliar enriquecido de dióxido de carbono, es mezclado con la alimentación de gas natural.

ii) Syngas de nafta [5]. Durante los 50's una situación de sobreabastecimiento en Europa, hizo de la nafta una materia prima económica, para la reformación por vapor. Actualmente el precio de la nafta es muy alto para su utilización.

El proceso de "syngas" de nafta, empieza por la evaporación de la nafta alimentada y mezclandola con un flujo de hidrógeno, de tal manera que el flujo combinado contiene aproximadamente 5% de hidrógeno. Los compuestos orgánicos de azufre presentes en la nafta son convertidos a sulfuro de hidrógeno, y los alquenos a alcanos, ambos mediante un catalizador. La desulfurización se lleva a cabo igual que en el caso anterior.

El gas libre de azufre es alimentado a un reformador que contiene un catalizador específico diseñado para la reformación de nafta.

iii) Syngas por medio de oxidación parcial [6]. Es posible producir "syngas" de alimentación que tenga hidrocarburos pesados, incluyendo aceite crudo, gases de refinación, nafta,

combustibles ligeros, pesados y residuos pesados, incluyendo asfaltos.

Estos no pueden ser usados por reformación con vapor, sino que hay una oxidación parcial de los hidrocarburos usando oxígeno. El proceso comercial ha sido desarrollado por Texaco y Shell, quemando parcialmente los hidrocarburos con oxígeno o mezcla de gases rica en oxígeno.

iv) Syngas de hulla [7]. La producción de combustible gaseoso de hulla, ha sido practicada por cientos de años, pero muchos de estos procesos fueron reemplazados gradualmente en los 50's y 60's, por procesos basados en hidrocarburos de petróleo de bajo costo. La especulación de petróleo de los 70's, renovó un interés mundial en la hulla, como una materia prima química, la hulla molida finamente, reacciona con oxígeno y vapor a temperaturas elevadas para formar un gas de síntesis, compuesto principalmente de monóxido de carbono e hidrógeno, con cantidades menores de dióxido de carbono, metano, nitrógeno, arsénico, sulfuro de hidrógeno, alquitrán y fenoles.

La parte principal de un proceso de oxidación parcial de hulla, es el paso de gasificación. Para llevar a cabo la eficiencia máxima, un gasificador, debe operar a una presión elevada, tener demandas de oxígeno y vapor bajas, tener conversiones altas de carbono y tener pérdidas de calor bajas.

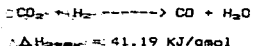
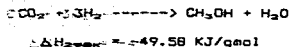
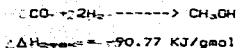
También es deseable, alta eficiencia para minimizar o eliminar la formación de subproductos y para aceptar una amplia variedad de hullas. Los gasificadores a bajas temperaturas, producen más metano, fenoles, aceites y alquitrán que los de temperaturas altas. La temperatura típica es entre 2400° y 2700°C.

La selección del mejor gasificador para una aplicación particular, es importante, ya que el diseñador debe considerar varias variables, incluyendo el tipo de hulla disponible, capacidad, inversión de capital, eficiencia, etc. Hay tres categorías generales de gasificador: de presión baja o atmosférica, de presión alta y de segunda generación.

Se requiere de un gran número de pasos de purificación para producir gas de síntesis del gas crudo que sale del gasificador, ya que los gases crudos contienen un gran número de productos indeseables. Algunos pasos son: enfriamiento con generación de vapor, lavado con agua, compresión parcial, eliminación de azufre, eliminación de dióxido de carbono, etc.

D. Reacciones involucradas en la síntesis de metanol.

i) Equilibrio termodinámico. El metanol es producido por medio de hidrogenación catalítica con el uso de monóxido de carbono y/o dióxido de carbono de acuerdo con las siguientes reacciones:



Las dos reacciones que producen el etanol son exotérmicas y resultan de una reducción en el volumen. Por lo tanto, la producción de etanol se incrementa si desciende la temperatura y se aumenta la presión.

La reacción simultánea endotérmica de dióxido a monóxido de carbono generalmente se incrementa conforme aumenta la temperatura.

Hay controversia de cual de las tres reacciones ocurren sobre la superficie del catalizador.

Los rendimientos máximos de óxido de carbono a etanol están siempre limitados por el equilibrio termodinámico. Los catalizadores de actividad baja, deben operar a temperaturas altas para incrementar la velocidad de reacción; y por lo tanto también se requieren altas presiones. Los catalizadores de alta actividad pueden ser operados a temperaturas más bajas, a esta temperatura la síntesis es técnica y económicamente factible y a

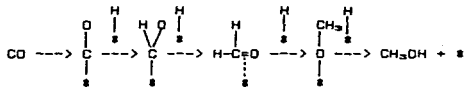
presiones tan bajas como 50 atmósferas. El gas producido debe ser reciclado al reactor de síntesis de metanol (convertidor) seguido de una separación de productos para asegurar la utilización óptima del gas.

1) Química de Superficie. Los catalizadores para alta presión eran de cromito de zinc. Los nuevos catalizadores de baja presión son de óxido de cobre y zinc mejorado por óxido de cromo o aluminio. El estado del cobre en el catalizador es un misterio de conjetura, así como la naturaleza del (los) sitio(s) activo(s) del catalizador; algunos creen que la superficie del catalizador está compuesta tanto de cobre oxidado como metálico en estado dinámico [8,9], otros creen que es principalmente cobre metálico y que su actividad depende del área de superficie [10]. Se cree que los óxidos de aluminio y zinc sirven para estabilizar el catalizador. Sólo el cobre metálico/cobre oxidado o sólo el primero están implicados en el paso determinante de la rapidez de reacción.

Por otro lado se cree que el catalizador está compuesto de cobre(I) y cobre metálico disuelto en óxido de zinc [11-14].

Otros investigadores defienden la teoría de que es el cobre(I) estabilizado en el lattice del soporte, el sitio donde ocurre el paso determinante de la rapidez de reacción [15, 16]. La desactivación del catalizador se piensa que es debida a la pérdida de cobre(I) por la reducción a cobre metálico de la solución sólida.

iii) Mecanismos que involucran al monóxido y dióxido de carbono. Investigadores informan, que el monóxido de carbono y no el dióxido de carbono es hidrogenado en la síntesis de metanol [17,18], el monóxido de carbono es adsorbido (con un enlace metal-carbón) y entonces se hidrogena sucesivamente para formar especies formilo, hidroxycarbena, e hidroximetilo llegando a metanol. Deluzarche [19], propone la inserción de monóxido de carbono en un grupo hidroxilo de la superficie, para formar especies superficiales de formiato (con un enlace oxígeno-metal), seguido por hidrogenación y deshidratación para formar una especie metóxido superficial llegando al metanol. Un tercer mecanismo, introduce un nuevo intermediario entre las especies formilo, metóxido y el formaldehído enlazado en la superficie.



En condiciones de reacciones típicas, la termodinámica de la reacción de dióxido de carbono a metanol es muy desfavorable, sin embargo, una serie de estudios llevaron a la conclusión de que sólo la hidrogenación del dióxido de carbono lleva a la formación de metanol, éste se adsorbe para ser hidrogenado y formar especies superficiales de formiato hasta llegar a metanol.

E. Catalizadores.

Los catalizadores de alta presión (cromito de zinc), fueron desarrollados por BASF. Los catalizadores basados en cobre fueron conocidos desde los 20's; siendo más activos que los de cromito de zinc, pero más susceptibles a envenenamiento por cloro, azufre, etc. La baja calidad del gas de síntesis, y las técnicas de purificación limitadas que se disponía en ese entonces, resultaron en una vida de operación corta inaceptable e impedía su uso comercial. En el proceso de baja presión de ICI, fue posible obtener gas de síntesis con sólo cantidades trazas de impurezas, ideal para la síntesis de metanol. El catalizador de cobre desarrollado por ICI era también más selectivo y de vida más larga que el catalizador de cromito de zinc y operaba a una menor temperatura. Consecuentemente se produce un nivel significativamente más bajo de impurezas que con el cromito de zinc como muestra la Tabla 4.

TABLA 4

Niveles de impurezas producidas por catalizador

Impureza	catalizador	
	ZnO/Cr ₂ O ₃	Cu/ZnO
Dimetil eter	5,000-10,000 ppm	20-150 ppm
Compuestos carbonílicos	80-220 ppm	10-35 ppm
Alcoholes pesados	3,000-5000 ppm	100-2000 ppm
Metano	variable	nada

Otras compañías siguieron con sus procesos alternativos de metanol, a baja presión y sus catalizadores. Todos los catalizadores comerciales contienen óxidos de cobre y zinc, junto con uno o más promotores adicionales.

El catalizador, es activado antes de la operación por reducción del óxido de cobre(II) a óxido de cobre(I) y/o cobre metálico, usualmente con hidrógeno o gas de síntesis. La reacción de reducción es muy exotérmica y debe ser lenta, con cantidades diluidas del reductor evitando el sobrecalentamiento, sinterización y la pérdida prematura de la actividad. La vida de los catalizadores generalmente es de 2 a 3 años.

En los pasados años, ha sido renovado el interés en catalizadores de metanol, de tipo no tradicional como metales nobles de soporte, aleaciones de cobre y compuestos intermetálicos; pero ninguno de ellos ha sido comercializado.

F. Tecnologías de proceso.

1) Diseño de la sección de síntesis de metanol.

El centro de cualquier proceso de metanol es la sección de síntesis, Figura 1.

El componente principal en esta sección, es el convertidor que contiene el catalizador donde el gas de síntesis se convierte a metanol. Actualmente, la principal diferencia entre los

procesos yace en los convertidores y sus métodos de control y recuperación de calor.

Los convertidores adiabáticos de tipo "quench" utilizan camas múltiples de catalizadores. El gas de alimentación es inyectado entre las camas para controlar o bajar la temperatura de entrada de las camas de catalizador. El calor de la reacción se recupera con intercambiadores localizados en paralelo al convertidor. El proceso ICI tipifica un convertidor adiabático.

En convertidores isotérmicos, el calor de reacción de síntesis exotérmico es parcialmente recuperado para generación de vapor.

El sobrecalentamiento además de dañar el catalizador también daña al convertidor, además la temperatura alta limita la conversión de óxidos de carbono a metanol. Los convertidores típicos operan de 45 a 100 atms.

Por economía, el gas de síntesis que no reacciona es reciclado. Esto nos lleva a un equipo secundario.

Actualmente, se dispone de una variedad de diseños de convertidores. La proliferación de estos diseños en los 80's es tal vez una reflexión anticipada de que el metanol puede llegar a ser un combustible importante para el transporte.

Los esquemas de dos secciones de síntesis comerciales se muestran en la Figura 2 y 3, usan convertidores "quench" de cama sencilla, y catalizadores de cobre de baja presión.

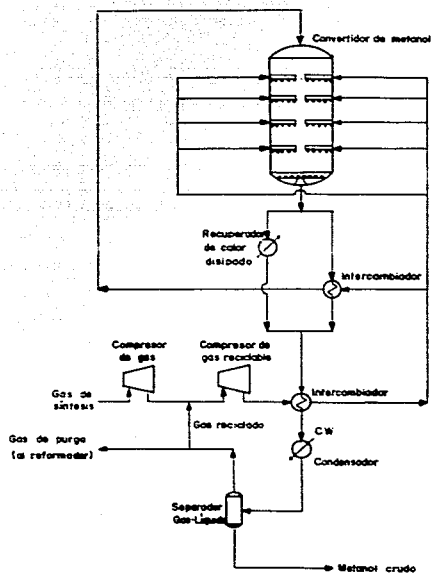


FIG 2. Sistema de convertidor de metanol
 con "quench" sencillo.

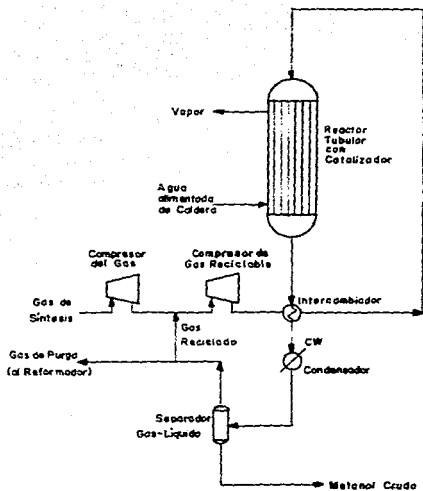


FIG.3. Sistema de Convertidor de metanol tubular enfriado con agua

El convertidor de metanol debe tener las siguientes características:

- * Debe ser diseñado para hacer el cambio de catalizador rápido y fácil.
- * Debe ser de estructura elevada para permitir la colección fácil y remoción del catalizador pirofosfórico gastado.
- * Debe ser diseñado para permitir el flujo libre del catalizador desde el convertidor.
- * Debe tener caída de presión baja, para minimizar la energía de compresión de reciclaje.
- * Alta conversión por etapa que reduzca los requerimientos del reciclado, minimice el costo de capital de la sección de síntesis, y aumente el aprovechamiento del calor (ahorro de energía).
- * Resistencia a la corrosión, evitando la formación de carbonilos de hierro que pueden envenenar el catalizador y así promover la formación de hidrocarburos indeseables.
- * Debe tener buena economía de escala.

G. Purificación.

1) Destilación. El metanol crudo contiene 18% o más de agua, además de otras impurezas incluyendo dimetil éter, etanol, gases disueltos como CO_2 , alcoholes de alto punto de ebullición, ésteres, éteres, cetonas, hidrocarburos, aminas y otros.

El agua del crudo, depende principalmente de la cantidad de CO_2 presente en el gas de síntesis alimentado.

Algunas variables del proceso tienen un efecto significativo sobre el número y cantidad de subproductos formados.

El metanol crudo del proceso de baja presión (menos de 100 atm), usualmente contiene alrededor del 1% de subproductos totales. Una relación alta de hidrógeno a monóxido de carbono tiende a suprimir reacciones simultáneas indeseables.

El metanol crudo, es refinado a metanol puro por destilación. Ocasionalmente el pretratamiento químico del flujo de metanol crudo puede ser usado antes de la destilación. Este pretratamiento es requerido para asegurar un alto tiempo de decoloración de permanganato cuando las especificaciones del producto lo requiere, o para remover impurezas que puedan formar

un azeótropo con metanol. El pretratamiento químico consiste en la inyección de un agente oxidante (como permanganato de potasio, perclorato de potasio, ozono o peróxido de hidrógeno) en el flujo crudo; las impurezas de aldehídos son oxidadas y se forma un lodo de dióxido de manganeso, por ejemplo, si el $KMnO_4$ es usado. El lodo es decantado y el líquido sobrenadante es filtrado antes de ser enviado a la sección de purificación.

El primer paso en la purificación, es una reducción en la presión para eliminar los gases disueltos (desgasificación). Seguido de este paso y/o del paso de pretratamiento, el flujo crudo es alimentado a una o más columnas de destilación. Si los requerimientos son de baja especificación (por debajo del Grado A, que se explicará en la siguiente sección, Tabla S) es posible llevar a cabo la purificación en una sola columna. El agua es removida en la base de la columna, los alcoholes pesados son removidos como un flujo lateral bajo el tren de alimentación, el metanol puro es recuperado como un flujo lateral cerca del domo, y los productos ligeros son removidos por el domo. Si se remueve el dióxido de carbono del gas de síntesis, se reduce la cantidad de agua producida en la reacción.

Normalmente, se necesitan dos columnas para dar metanol de especificaciones Grado A. La primera columna (40 a 50 platos) es usada para remover gases disueltos y componentes de bajo punto de ebullición no condensables (como dimetil éter y acetona). El

flujo del fondo de la primera columna contiene de 30 a 50% p/p de metanol, es alimentado a la segunda columna con 60 a 100 platos. El metanol es removido como un flujo lateral entre el cuarto y el sexto plato abajo del domo de la segunda columna. Las columnas usualmente operan a presión atmosférica, aunque pueden ser operadas a presiones ligeramente altas. Para satisfacer especificaciones de contenido bajo de etanol (menos de 250 ppm), se necesita una tercera columna que puede ser de purificación o recuperación.

ii) Especificaciones. Todo el metanol vendido a través del mundo, es distribuido en el mercado en uno o dos grados, A o AA, (ver Tabla 5). También existen los grados crudo (alcohol de madera), CP (95%), USP (97%), HPLC y espectrofotométrico (99.9%). Comercialmente, se utiliza el producto con un grado de pureza mayor o igual al 99.85%.

Las especificaciones pueden variar ligeramente dependiendo del proceso de manufactura y del uso al que se destinará.

TABLA 5
[20]

Especificaciones para metanol

Características	Grado A	Grado AA	Prueba ASTM
Contenido mínimo de metanol, % p/p	99.85	99.85	-
Agua, máximo (%)	0.15	0.10	D1364
Máximo de aldehídos y acetona (%)	0.003	0.003	-
Acetona, máximo (%)	-	0.002	D1612
Etanol, máximo (%)	-	0.003	-
Acidez, máxima como ácido acético (%)	0.003	0.003	D1613
Apariencia e hidrocarburos	Libre de opalescencia, materia suspendida y sedimentos.		-
Color de sustancias carbonizables	No más oscuro que el estándar de color No. 30 Escala platino-cobalto.		D1209
Color	No más oscuro que el estándar de color No. 5. Escala platino-cobalto.		D1209
Rango de destilación a 1 atmósfera	No más de 1°C, incluyendo 64.6 ± 0.1°C a 1 atm.		D1078
Gravedad Específica, máxima.	0.7928 a 20/20° C		-
Contenido de no volátiles, máximo	0.001 g/100 ml		D1353
Olor	Característico, sin residuo		D1296
Tiempo de permanganato, min.	Se decolora en 30 min		D1363

TABLA 5
(continuación [21])

Característica	Grado HPLC	Grado Espectrofotométrico	Grado Reactivo
Contenido mínimo de metanol (% p/p)	99.9+	99.9	99.9
Agua, máximo (%)	0.05	0.05	0.10
Máximo de Acetaldehído (%)	0.001	0.001	0.001
Máximo de Acetona (%)	0.001	0.001	0.001
Apariencia	clara	clara	clara
Color (APHA)	≤ 10	≤ 10	≤ 10
Máximo de Materia no volátil (%)	0.0003	0.0003	0.0010
Máximo de Formaldehído (%)	0.001	0.001	0.001
Acidez máxima (meq/g)	0.0003	0.0003	0.0003
Alcalinidad máxima (meq/g)	0.0002	0.0002	0.0002
Solubilidad en agua	pasa	pasa	pasa
Tiempo de Permanganato	pasa	pasa	pasa
Abs. Máx. U.V. (A)			
400-250	0.01	0.01	-
(nm) 240	0.05	0.05	-
230	0.15	0.15	-
220	0.30	0.30	-
210	0.60	0.60	-
205	1.00	1.00	-

VI. Control de Calidad del Metanol. (22,23,24)

Pruebas de especificaciones.

a) Acidez. La acidez de la muestra es rápidamente determinada mediante una simple titulación ácido/base, usando fenoftaleína como indicador.

Procedimiento. Se agregan tres gotas de solución etanólica de fenoftaleína al 0.1% a 50 ml de agua libre de dióxido de carbono. (Se titula el agua con solución de hidróxido de sodio 0.01 N hasta que se observe una coloración rosa). En ese momento se agregan 50 ml de la muestra a un matraz. Se titula con hidróxido de sodio 0.01 N hasta que se observe el mismo color rosa. Calcular la acidez de la muestra como ácido acético de la manera siguiente:

$$\text{Acidez en ppm de ac. acet.} = (A) \times (N) \times 0.060056 / (50) \times (0.79)$$

donde A= volumen de hidróxido de sodio (ml)

N= normalidad de la solución de hidróxido de sodio.

b) Alcalinidad. Cualquier alcalinidad presente en metanol es titulada utilizando ácido sulfúrico.

Procedimiento. A 50 ml de agua, se le agrega una gota de rojo de metilo 0.1% en etanol al 60%, después agregar ácido sulfúrico o hidróxido de sodio hasta que el color sea rosado. Adicionar 50 ml de metanol y se titula con ácido sulfúrico hasta

que se observe el mismo color rosado. Calcular la alcalinidad como amoníaco.

$$\text{Alcalinidad en ppm de NH}_3 = (A) \times (N) \times 0.01703E6 / (50) \times (0.79)$$

donde A= volumen de ácido sulfúrico (ml)

N= normalidad de la solución de ácido sulfúrico.

c) Apariencia. Una observación visual de la muestra es hecha para asegurarse de que no se encuentran presentes materiales o colores extraños.

Procedimiento. Se coloca la muestra en un tubo de ensayo o un tubo de Nessler, agitar y examinar el color de la muestra, claridad, materia suspendida y sedimentada. Se reporta la apariencia de la muestra en términos de materia suspendida o claridad.

d) Sustancias carbonizables. Este método detecta la presencia de impurezas, las cuales pueden carbonizarse u obscurecerse por efecto del ácido sulfúrico concentrado. El valor de esta prueba es considerado como dudoso ya que no es específico. Las impurezas carbonizables pueden ser medidas en mejor forma por cromatografía de gases u otros medios.

Procedimiento. Se toman 30 ml de la muestra dentro de un matraz Erlenmeyer de 125 ml. Se adiciona uniformemente 25 ml de ácido sulfúrico mientras se agita constantemente con un agitador magnético. El tiempo total de la adición del ácido, debe ser de 5

minutos. No enfriar la muestra, pero debe dejarse que llegue a la temperatura ambiente. Luego se transfiere a un tubo de Nessler de 50 ml y se compara el color de la muestra con el estándar No. 50 de APHA, mirando a través del eje longitudinal del tubo viendo sobre fondo blanco. La muestra no debe ser más oscura que el estándar.

e) Cloruros. Los iones cloruros inorgánicos en metanol reaccionan con nitrato de plata, para producir una turbidez u opacidad la cual es comparada con un estándar.

Procedimiento. Se transfieren 50 ml de la muestra a un tubo de Nessler de 100 ml, adicionar 2 ml de ácido nítrico 1:1 y 2 ml de disolución de nitrato de plata al 10% p/v y agitar. Si se forma una turbidez, se compara con aquella producida por una solución estándar que contiene 1 ppm de cloruros en metanol.

f) Color APHA. Los cuerpos coloreados presentes deben tener características de absorción cercanas a los estándares de color de platino/cobalto.

Procedimiento. Se introducen 100 ml de la muestra en un tubo de Nessler, filtrando si existe una turbidez visible. Tapar el tubo y comparar con estándares de platino/cobalto.

g) Rango de Destilación. El procedimiento ASTM es desarrollado mediante la destilación simple del metanol bajo condiciones equivalentes a una destilación diferencial en lote.

El termómetro utilizado es el ASTM 39C con un intervalo entre 48°-100° C con subdivisiones de 0.2° C.

h) Hidrocarburos. Este procedimiento se basa en la miscibilidad de agua y metanol. La presencia de hidrocarburos puede causar turbidez. Ya que el nivel de detección varía con las impurezas particulares presentes, no se obtiene un nivel de impurezas específico.

Procedimiento. Colocar 50 ml de la muestra dentro de un tubo de Nessler y se agregan 30 ml de agua. Si se observa turbidez u opalescencia en algún momento durante los primeros 20 minutos, la muestra no pasa la prueba.

i) Materia no volátil. Cualquier material no volátil es medido por evaporación a 60°C, de una muestra de 100 ml de metanol y la determinación gravimétrica del residuo.

j) Olor. La presencia de olores incesables extraños, es detectable mediante la respiración cuidadosa de los vapores desprendidos por la muestra.

k) Tiempo de permanganato. Este método mide impurezas oxidables, por el tiempo requerido para reducir una cantidad dada de permanganato de potasio. Debido a que diferentes sustancias presentes en la muestra tienen diferentes tiempos de oxidación del permanganato, esto hace que los resultados de la prueba sean

culosos. Sin embargo, esta prueba se mantiene por razones históricas.

Procedimiento. Se disuelven 0.200 g de permanganato de potasio y se diluye a un litro con agua recientemente hervida. Se almacena la solución en frascos de color ámbar, ésta debe ser preparada semanalmente. Preparar un estándar de color, pesando 0.250 g de cloruro de cobalto hexahidratado, y 0.250 g de nitrato de uranilo hexahidratado, disolviendo con 20 ml de agua. Se transfieren a un matraz volumétrico de 50 ml y se ajusta el volumen al aforo. La solución debe mantenerse tapada en un tubo de Nessler de 50 ml. Llenar un tubo de Nessler de 50 ml con la muestra por debajo de la marca de aforo y mantener éste y el tubo patrón a la misma temperatura constante (15° C). Cuando la muestra haya adquirido la temperatura deseada, se completan los 50 ml. Agregar 2 ml de la solución de permanganato. Tapar el tubo, se invierte para homogenizar su contenido, después se regresa al baño de temperatura y anotar el tiempo. Periódicamente verifique el color de la muestra contra el que presenta el tubo patrón, viendo ambos tubos contra un fondo blanco. Cuando el color de la muestra sea el mismo que el del estándar, se anota el tiempo que ha transcurrido.

1) Gravedad específica. La gravedad específica es determinada mediante la norma ASTM D 891 (57).

Procedimiento. En una probeta de 100 ml se colocan 70 ml de la muestra y se lleva la temperatura de ésta a 15° C, una vez que

la muestra ha adquirido la temperatura deseada, se mide la gravedad específica usando un hidrómetro cuyo rango se encuentra entre 0.7 y 0.6 g/ml.

m) Agua. El contenido de agua en metanol es fácilmente determinado mediante el uso del reactivo de Karl-Fischer. Las impurezas en metanol que pueden interferir en este análisis teóricamente se encuentran en cantidades demasiado bajas como para que presenten algún problema.

Procedimiento. Se colocan 25 ml del reactivo de titulación hasta que cubra los electrodos, se agrega solución de Karl-Fischer hasta que se obtenga una coloración amarilla oscura (hasta que se tenga una lectura de 20 mV), enseguida, se agregan 25 ml de metanol y se titula la muestra con solución de Karl-Fischer hasta que se tenga la coloración o lectura inicial. Adicionalmente a esto, se hace una valoración de la solución del reactivo de Karl-Fischer en agua, para encontrar los miligramos de agua titulados por mililitros de solución utilizados.

n) Hierro. Algunos problemas con el color observado en el metanol, pueden ser ocasionados por la presencia de trazas de elementos metálicos principalmente hierro. El contenido de hierro, puede ser medido por procedimientos colorimétricos estándares o alternativamente por técnicas de absorción atómica.

Procedimiento. Preparar estándares de hierro disolviendo un alambre de hierro grado ACS (American Chemical Society) en ácido

la muestra ha adquirido la temperatura deseada, se mide la gravedad específica usando un hidrometro cuyo rango se encuentra entre 0.7 y 0.8 g/ml.

m) Agua. El contenido de agua en metanol es fácilmente determinado mediante el uso del reactivo de Karl-Fisher. Las impurezas en metanol que pueden interferir en este análisis teóricamente se encuentran en cantidades demasiado bajas como para que presenten algún problema.

Procedimiento. Se colocan 25 ml del reactivo de titulación hasta que cubra los electrodos, se agrega solución de Karl-Fischer hasta que se obtenga una coloración amarilla oscura (hasta que se tenga una lectura de 20 mAmp), enseguida, se agregan 25 ml de metanol y se titula la muestra con solución de Karl-Fischer hasta que se tenga la coloración o lectura inicial. Adicionalmente a esto, se hace una valoración de la solución del reactivo de Karl-Fisher en agua, para encontrar los miligramos de agua titulados por mililitros de solución utilizados.

n) Hierro. Algunos problemas con el color observado en el metanol, pueden ser ocasionados por la presencia de trazas de elementos metálicos principalmente hierro. El contenido de hierro, puede ser medido por procedimientos colorimétricos estándares o alternativamente por técnicas de absorción atómica.

Procedimiento. Preparar estándares de hierro disolviendo un alambre de hierro grado ACS (American Chemical Society) en ácido

clorhídrico concentrado para dar una solución patrón de 1000 ppm de hierro. Se diluye esta solución patrón con metanol libre de hierro (preparado mediante destilación) para proveer estándares que contengan 0.1-1 ppm de hierro. Ajustar la flama de un espectrómetro de absorción atómica, se ajusta el cero del equipo utilizando metanol libre de hierro como blanco a una longitud de onda de 248.3 nm. Se obtiene la absorbancia de los estándares y con ellas se desarrolla una curva patrón de hierro. Se obtiene la absorbancia de la muestra y se interpola el valor obtenido dentro de la curva estándar para encontrar el contenido de hierro en la muestra.

c) Fosfatos. La contaminación por fosfatos, puede ser causada por contacto con metales que han sido previamente tratados con una solución de fosfatos inhibidora de la corrosión. Es deseable hacer esta determinación ya que puede afectar en la determinación del tiempo de permanganato.

Procedimiento. Se agregan 10 ml de agua y 15 ml de la muestra de metanol en un vaso de precipitados, y se evapora lentamente sobre una parrilla eléctrica, hasta que el volumen llegue hasta aproximadamente 5 ml. Transferir el residuo a un embudo de separación de 125 ml, usando 40 ml de agua destilada. Adicionar 5 ml de ácido perclórico al 70% y mezclar. Se disuelven 25 g de molibdato de sodio dihidratado en agua y diluir a 250 ml. Filtrar si se observa turbidez. Agregar 5 ml de la solución de molibdato al embudo de separación, se mezcla y agita

vigorosamente durante 1 minuto. Se elimina la fase acuosa (fase inferior). Lavar el alcohol con 25 ml de agua por tres veces, descartando la fase acuosa cada vez. Se prepara una solución de ácido cloroestano disolviendo 2,38 g de cloruro estano en 170 ml de ácido clorhídrico concentrado. Diluir a 1 litro con agua destilada y agregar algunas lentejas de estaño metálico. Agregar 25 ml de ácido cloroestano a la muestra en el embudo de separación y agitar vigorosamente. Se desecha la fase acuosa inferior. Colocar la fase alcohólica en un matraz volumétrico. Enjuagar el embudo de separación y aforar con 1-butanol. Mezclar bien y filtrar a través de papel Whatman No 31. Se mide la absorbancia de esta solución en una celda de 5 cm a 725 nm, usando un filtro rojo, determinar el contenido de fosfatos a partir de una curva patrón realizada con anterioridad.

p) Sulfuros. La prueba de sulfuros, no se incluye como prueba específica para muestras de metanol proveniente de todos los tipos de manufactura; sin embargo, algunos requieren de la prueba para indicar la presencia de sulfuros y mercaptanos. Un método disponible para la determinación de azufre total es el procedimiento microcoulombimétrico. Este procedimiento permite la determinación de azufre a un nivel por debajo de 1 ppm.

Procedimiento. Se usa una estufa para pirólisis Dohrman con el tubo para pirólisis, una celda para titulación Dohrman T/300-P, un microcoulombimetro Dohrman, un medidor de voltaje de 1 mV con integrador, o equipo equivalente. Con un flujo de oxígeno de

100-150 ml/min, se usa helio como gas acarreador, a un flujo de 15/20 ml/min, la temperatura de operación del tubo de combustión está entre 750°-800° C, la velocidad de medición se ajusta 0.5 pulg/min, el rango de ohms a 100, asegurar que el equipo se encuentre trabajando satisfactoriamente, manteniendo el medidor en cero. Lentamente, se inyectan dentro de la estufa aproximadamente 5 microlitros de solución estándar, que contiene cerca de 2 microgramos por mililitro de azufre, preparada por dilución de tiofeno en metanol libre de azufre. Después de hacer cualquier ajuste necesario, y que se obtengan resultados reproducibles en el análisis por triplicado, lentamente se introducen 5-20 microlitros de la muestra de metanol, dependiendo de la cantidad de azufre presente. Se repite la introducción de la muestra hasta que se obtenga reproducibilidad, o cuando menos, hasta que se hallan realizado tres inyecciones. Medir el área de la curva de titulación por medio del integrador. Calcular la concentración de azufre usando el promedio de las áreas medias.

q) Acetona. Este método se informa como determinación de acetona pero la técnica indica que es usado para detectar cantidades residuales de compuestos carbonílicos en metanol sintético y natural. Estos pueden estar presentes como un resultado de la contaminación durante el almacenamiento, la distribución o manufactura. Los compuestos carbonílicos reaccionan con el Reactivo de Nessler y la turbidez producida es

comparada con un estándar que contiene el equivalente de 0.003% p/p de acetona.

Procedimiento. Se prepara una solución A, disolviendo 270 gramos de hidróxido de sodio en 1 litro de agua. Se prepara una solución B, disolviendo 36 gramos de yoduro de potasio y 13.6 gramos de cloruro mercuríco en 500 ml de agua. Se mezclan 3 volúmenes de la solución A y 5 volúmenes de la solución B para preparar el Reactivo de Nessler. Se deja reposar la solución durante toda la noche o hasta que se encuentre clara. Usar el sobrenadante claro para la prueba. Se colocan 6 ml de acetona en un matraz volumétrico de 1 litro y se diluye con agua, se toma 1 ml de la solución resultante y se diluye con agua a 1 litro en un matraz volumétrico, 5 ml de esta solución contienen 0.024 mg de acetona que bajo las condiciones de este método es equivalente a una muestra de etanol que contiene 0.003% p/p de acetona.

Se coloca 1 ml de la muestra de etanol y 4 ml de agua en un tubo y se mezcla vigorosamente, adicione 5 ml de la solución estándar de acetona en un segundo tubo. Colocar 5 ml de Reactivo de Nessler en cada tubo, agitar rápidamente el contenido de cada tubo y dejarlos reposar durante 5 minutos. Se compara visualmente y si la turbidez de la muestra es menor a la del estándar se reporta el contenido de acetona como "menor de 0.003% p/p" [23].

Características de la prueba de control de calidad para determinar acetona con el Reactivo de Nessler.

El Reactivo de Nessler presenta un comportamiento químico variable según la cantidad de acetona presente: se produce una turbidez blanca en unos pocos segundos si el 0.0006% p/p o más de acetona está presente. Con un porcentaje mayor, cerca del 0.011%, se forma un precipitado voluminoso de color blanco amarillento. Con cantidades aún mayores de acetona, cerca del 0.5% , el precipitado se redisuelve [25].

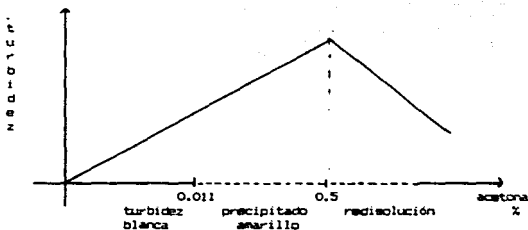


FIG. 4 Curva teórica del comportamiento del reactivo de Nessler con acetona en distintas cantidades.

En el laboratorio de control de calidad de la Planta "Independencia", este método es modificado y se realiza de la siguiente manera: se agregan 5 ml de agua a un tubo de ensayo para preparar el blanco; a un segundo tubo de ensayo agréguense 4 ml de agua y un mililitro de metanol. Adicionar 5 ml del Reactivo de Nessler a cada tubo. No se debe producir turbidez alguna. Alternativamente se preparan soluciones de acetona de concentración conocida de 0 a 50 ppm, 5 ml de estas soluciones se mezclan con 5 ml del Reactivo de Nessler y se determina la turbidez de la mezcla mediante un espectrofotómetro a una longitud de onda de 460 nm obteniéndose así la curva patrón, se le realiza la prueba de Nessler a la muestra de metanol y se interpola el contenido de acetona.

r) Otros métodos de control de calidad. Algunos investigadores rusos [26] encontraron que la absorción en el UV en 230 nm permite la evaluación de la pureza del metanol. Ellos reportaron que el UV es usado como un proceso de control en la manufactura de formaldehído a partir de metanol. El metanol es considerado puro si con una celda de 5 cm se encuentra una absorbancia mayor de 0.700 a 230 nm y mayor de 0.070 a 290 nm.

La determinación de trazas impurezas en metanol mediante cromatografía de gases ha sido investigada en detalle mediante el uso de polientilenglicoles que tengan un peso molecular entre 400 y 2000 como fase estacionaria. Un sistema de

cuatro columnas (polietilén glicol sobre Teflon -6, pentaeritrol tetracianoetilado sobre Porapak T, Porapak Q y carbón activado) se utiliza para el análisis [27]. El producto analizado contenía monóxido y dióxido de carbono, agua, parafinas y olefinas C_3-C_6 , alcoholes C_1-C_6 , aldehídos C_2-C_6 , dietil y dimetil cetonas, y dietil y dietil éteres.

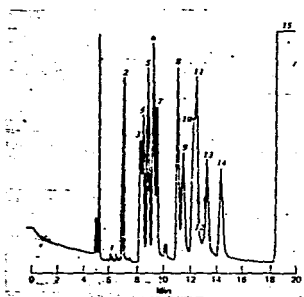


FIG 5. Separación de impurezas en etanol crudo por cromatografía de gases con columna tubular abierta, fase estacionaria Carbowax 400. Picos: 1.acetaldehído, 2.etanal, 3.propionaldehído, 4.dietoxietano, 5.isobutiraldehído, 6.2,2-dimetoxipropano+formiato de etilo, 7.acetato de etilo+acetona, 8.tetrahidrofurano, 9.n-butiraldehído, 10.acetato de etilo, 11. acetal, 12.dietilisobutiral, 13.propionato de metilo, 14.isobutirato de etilo, 15.etanol.

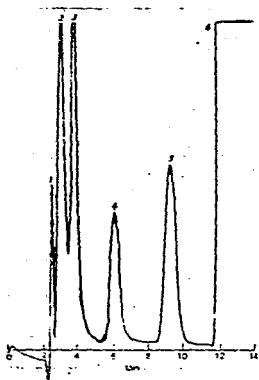


FIG 6. Separación de impurezas en etanol refinado por cromatografía de gases, fase estacionaria sorbitol. Picos: 1-3 ésteres, cetonas, etc., 4. isopropanol (estándar interno), 5. etanol (37ppm), 6. metanol.

CAPITULO 2 .

P R O C E D I M I E N T O
E X P E R I M E N T A L
I

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL I

En el complejo petroquímico "Independencia" perteneciente a la paraestatal PEMEX, localizado en San Martín Texmelucan, Puebla, se produce metanol mediante dos reactores que operan a baja presión, con gas de síntesis obtenido por reformación de gas natural (Fig.1); Metanol I y Metanol II que difieren del catalizador que usan. En el laboratorio de esta planta se realizó la primera etapa experimental, donde se conocieron y llevaron a cabo todas las pruebas de control de calidad del metanol. Las actividades realizadas en la planta fueron las siguientes:

1 Se conocieron las técnicas de control de calidad del metanol, se observó el procedimiento de cada una de ellas y se llevaron a cabo completa y totalmente bajo la supervisión del analista en turno.

2 Se realizó una visita guiada a la planta Metanol I y Metanol II para conocer la operación de dicha planta.

CAPITULO 3

R E S U L T A D O S I

RESULTADOS I

Las pruebas de control de calidad se le realizaron a varias muestras de metanol en diferentes etapas del proceso, obteniéndose los siguientes resultados:

TABLA 6

Resultados control de calidad de metanol realizados en el complejo "Independencia"

FEC- A	HORA	MUESTRA	PUREZA %	COLOR	CA. HI.	MA. NO VO. ppm
16-Dic-91	8:00	FA-201	85.00	PASA	PASA	0.00018
-	"	TV-5520	99.90	PASA	PASA	"
-	"	TV-5521	99.93	PASA	PASA	"
-	12:30	FB-402B	99.97	PASA	PASA	"
-	20:00	FB-304B	99.94	PASA	PASA	"
17-Dic-91	8:00	FA-201	85.00	PASA	PASA	"
-	"	TV-5520	99.90	PASA	PASA	"
-	"	TV-5521	99.94	PASA	PASA	"
-	"	FB-402B	99.94	PASA	PASA	"
18-Dic-91	8:00	FA-201	86.00	PASA	PASA	0.001
-	"	TV-5520	99.90	PASA	PASA	"
-	"	TV-5521	99.92	PASA	PASA	"
-	12:00	FB-402B	99.94	PASA	PASA	"
-	21:00	FB-304B	99.92	PASA	PASA	"
19-Dic-91	8:00	FA-201	85.00	PASA	PASA	"
-	"	TV-5520	99.90	PASA	PASA	"
-	"	TV-5521	99.97	PASA	PASA	"
-	12:20	FB-402B	99.93	PASA	PASA	"
-	20:30	FB-304B	99.92	PASA	PASA	"

FECHA	HORA	MUESTRA	KMND.	ACETONA ppm	FOSFATOS ppm	RANGODESTI. C
16-Dic-91	8:00	FA-201	60'	5.5	0	33.2
"	"	TV-5520	60'	3.2	0	1.1
"	"	TV-5521	70'	3.5	0	0.9
"	12:30	FB-402B	70'	4.0	0	0.8
"	20:00	FB-304B	60'	4.0	0	0.9
17-Dic-91	8:00	FA-201	60'	2.6	0	33.0
"	"	TV-5520	60'	1.3	0	1.1
"	"	TV-5521	70'	2.5	0	0.9
"	"	FB-402B	-	4.5	0	0.8
18-Dic-91	8:00	FA-201	50'	14.25	0	33.3
"	"	TV-5520	54'	1.5	0	1.1
"	"	TV-5521	70'	9.75	0	1.1
"	12:00	FB-402B	70'	8.50	0	1.1
"	21:00	FB-304B	50'	1.75	0	1.2
19-Dic-91	8:00	FA-201	53'	11.0	0	32.2
"	"	TV-5520	54'	1.0	0	1.5
"	"	TV-5521	70'	10.5	0	0.6
"	12:20	FB-402B	70'	0.7	0	1.1
"	20:30	FB-304B	55'	0.75	0	1.2

FECHA	HORA	MUESTRA	OLOR	SU.CA.	AMINAS	HIERRO ppm
16-Dic-91	8:00	FA-201	PASA	PASA	POSIT	0
"	"	TV-5520	PASA	PASA	NEGAT	0
"	"	TV-5521	PASA	PASA	NEGAT	0
"	12:30	FB-402B	PASA	PASA	NEGAT	0
"	20:00	FB-304B	PASA	PASA	NEGAT	0
17-Dic-91	8:00	FA-201	PASA	PASA	POSIT	0
"	"	TV-5520	PASA	PASA	NEGAT	0
"	"	TV-5521	PASA	PASA	NEGAT	0
"	"	FB-402B	PASA	PASA	NEGAT	0
18-Dic-91	8:00	FA-201	PASA	PASA	NEGAT	0.3
"	"	TV-5520	PASA	PASA	NEGAT	0
"	"	TV-5521	PASA	PASA	NEGAT	0
"	12:00	FB-402B	PASA	PASA	NEGAT	0
"	21:00	FB-304B	PASA	PASA	NEGAT	0
19-Dic-91	8:00	FA-201	PASA	PASA	NEGAT	0.15
"	"	TV-5520	PASA	PASA	NEGAT	0
"	"	TV-5521	PASA	PASA	NEGAT	0
"	12:20	FB-402B	PASA	PASA	NEGAT	0
"	20:30	FB-304B	PASA	PASA	NEGAT	0

FECHA	HORA	MUESTRA	%ACIDEZ	CLORUROS ppm	SULFUROS	DENSIDAD g/ml
16-Dic-91	8:00	FA-201	0.0300	0	PASA	0.838
"	"	TV-5520	0.0013	0	PASA	0.795
"	"	TV-5521	0.0011	0	PASA	"
"	12:30	FB-402B	0.0010	0	PASA	"
"	20:00	FB-304B	0.0020	0	PASA	"
17-Dic-91	8:00	FA-201	0.0330	0	PASA	0.857
"	"	TV-5520	0.0012	0	PASA	0.795
"	"	TV-5521	0.0009	0	PASA	"
"	"	FB-402B	0.0010	0	PASA	"
18-Dic-91	8:00	FA-201	0.0747	0	PASA	0.834
"	"	TV-5520	0.0017	0	PASA	0.795
"	"	TV-5521	0.0015	0	PASA	"
"	12:00	FB-402B	0.0014	0	PASA	0.794
"	21:00	FB-304B	0.0016	0	PASA	0.795
19-Dic-91	8:00	FA-201	0.0480	0	PASA	0.832
"	"	TV-5520	0.0020	0	PASA	0.795
"	"	TV-5521	0.0014	0	PASA	"
"	12:20	FB-402B	0.0021	0	PASA	"
"	20:30	FB-304B	0.0020	0	PASA	"

CA.HI. Cantidad de hidrocarburos
MA. NO VD. Materia no volátil
SU.CA. Sustancias carbonizables
FB-304B Tanque previo a ventas de planta I.
TV-5520 Tanque de almacenamiento de ventas de la planta I.
TV-5521 Tanque de almacenamiento de ventas de la planta II.
FA-201 Separador
FB-402B Tanque previo a ventas de planta II.

El metanol cumple con todas las especificaciones, pero como se puede observar, la cantidad de acetona en la mayoría de los casos es menor a 5 ppm, que está por debajo de lo detectable por este método que es de 6 ppm [25], y en otros casos la cantidad está por arriba de 10 ppm. También se observó que el tiempo que reposa la muestra no es un factor importante para la determinación de acetona en metanol, por lo menos en 15 minutos.

Ademas como ya fue mencionado el comportamiento químico del Reactivo de Nessler, depende de la cantidad de acetona.

Si analizamos el proceso de síntesis de metanol observamos que puede haber la posibilidad de una hidrogenación parcial o condensación de moléculas de monóxido o dióxido de carbono con hidrogenaciones posteriores, por lo que puede haber formación de otros compuestos carbonílicos, hipótesis que es apoyada por los estudios cromatográficos ya señalados con anterioridad y que muestran la presencia de, por ejemplo: formiato de metilo, formaldehído, acetaldehído, metil etil cetona, etc.

Debido a los resultados anteriores, uno de los puntos que se estimó necesarios revisar es la problemática en la determinación de acetona, lo que llevó a realizar las siguientes actividades:

a) El estudio de la prueba de Nessler con respecto a la concentración de acetona y el tiempo, reproduciendo la prueba con varias muestras de metanol, así como soluciones de acetona de concentración conocida.

b) El estudio del comportamiento químico del Reactivo de Nessler con cetonas, aldehídos y ésteres.

c) Otros estudios.

CAPITULO 4

PROCEDIMIENTO

EXPERIMENTAL

II

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL II

A. Preparación del Reactivo de Nessler. Se preparó el Reactivo de Nessler según se muestra en la técnica para la determinación de acetona en metanol [23].

B. Purificación de metanol. Al efectuar un estudio comparativo de calidades vs costos de los productos accesibles en el mercado, se pudo establecer que el precio del producto comercial es bajo y los grados para uso del laboratorio tienen un costo muy elevado, lo que no es congruente con los niveles de contaminación del producto comercial y los requerimientos del laboratorio. Basado en esto, se efectuó un estudio de diferentes tratamientos al metanol comercial que se muestran a continuación:

Se pone en un matraz bola 500 ml de metanol comercial (Distribuidor A) con 10 gramos de hidróxido de sodio sólida, se coloca una refrigerante sobre el matraz en posición vertical; se deja el reflujo hasta que desaparezca la sosa o hayan transcurrido 6 horas. Se destila el metanol en una columna de fraccionamiento y se colecta la parte que se destila a 65°C. Este destilado se coloca en un matraz con sodio metálico y se pone a reflujo aproximadamente por media hora. Se destila el metanol en una columna de fraccionamiento y se colecta el metanol puro.

Al metanol tratado con sosa y sodio se le agrega 2,4 dinitrofenilhidracina y se pone a reflujo por tres horas, el metanol se destila.

En otro matraz se pone metanol con NaOH a reflujo por 1 hora, se destila. Posteriormente el destilado se coloca con magnesio metálico (previamente lavado con ácido clorhídrico diluido) a reflujo por dos horas y se destila.

C. Pruebas de Nessler Cualitativas a Metanol. A muestras de metanol industrial sin purificar y purificado, así como de grado espectrofotométrico, se les realiza la prueba de Nessler en forma comparativa.

Los resultados obtenidos en las diferentes técnicas de purificación y en las pruebas de Nessler son los siguientes:

Se puso el metanol con NaOH y el reflujo se dejó 6 horas y se destiló (p. ebullición 57°C). Se purificó el metanol con sodio metálico, dejándolo a reflujo por 6 horas, se destiló el metanol (mismo p. ebullición). 10 ml de este último metanol se puso con 2,4 dinitrofenilhidrazina por 1 hora, después se destiló (55°C). También el metanol se puso con magnesio como lo indica la técnica y se destiló a 57°C.

Se realizó la Prueba de Nessler a las distintas muestras de metanol que se purificaron en varias ocasiones como se muestra en el procedimiento:

TABLA 7

MUESTRA	OBSERVACIONES
Metanol sin purificar Distribuidor A	La muestra se puso totalmente turbia
Metanol 1ra. purificación (con NaOH)	La muestra se puso opaca de un color amarillo. No tan turbia - como la primera.
Metanol 2da. purificación (con Na ^{OH})	La muestra se puso menos opaca que la anterior, el color es el mismo.
Metanol 3ra. purificación (con 2,4 dnfzina)	La turbidez en esta muestra es - menor que en las tres anteriores
Metanol grado espectrofotométrico	No presenta turbidez y sólo se - observa el color del R. Nessler
Metanol purificado con magnesio metálico Distribuidor A	No presenta turbidez y sólo se - observa el color del R.Nessler.

En todos los casos la prueba no se ve afectada por el tiempo (por lo menos en 6 horas de observación), sólo se observó que a las 24 horas el precipitado formado ya se había sedimentado.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se observa que las purificaciones sucesivas nos lleva a obtener en cada una de ellas un metanol con mayor pureza, otra observación también muy importante es que el tratamiento con magnesio metálico es el más efectivo para obtener metanol con alto grado de pureza, además de que resulta el proceso más costeable de todos los efectuados ya que el costo del magnesio metálico es inferior al de sodio metálico.

D. Determinación de Compuestos Carbonílicos presentes en Metanol mediante la formación de derivados con 2,4 dinitrofenilhidracina.

Para determinar los compuestos carbonílicos presentes en metanol se escoge una hidracina ya que tanto aldehidos, cetonas como esterres reaccionan con esta para dar hidrazonas con los dos primeros e hidracidas con el tercero, la hidracina mas disponible es la 2,4 dinitrofenilhidracina. Primeramente se preparan estandares de 2,4 dinitrofenilhidracina; con la acetona se forma la hidrazona correspondiente con 0.4 gramos de 2,4 dinitrofenilhidracina y 0.5 gramos de acetona siguiendo la tecnica ya establecida [28]; con el formiato de metilo se forma la hidracida correspondiente, igualmente con la técnica reportada en la literatura [29]. tambien se formaron las hidrazonas del acetaldehido y formaldehido siguiendo el mismo procedimiento que se llevó a cabo con la acetona [28]. La obtencion y pureza de estos derivados se comprueba mediante cromatografía en capa fina.

Para determinar los compuestos carbonílicos en metanol, se colocan 3.5 litros de este con 2,4 dinitrofenilhidrazina, de este ultimo se colocaron 550 miligramos, con esta cantidad se espera detectar 3 veces mas de 0.003% de acetona, que es la cantidad maxima permitida en metanol industrial. La mezcla de reacción se deja a reflujo por 6 horas; posteriormente se colocan 4 ml de acido sulfurico concentrado y se calienta por 30 minutos mas, despues se destila el metanol. El residuo de la destilación se

coloca en el rotavapor para eliminar todo el líquido presente y obtener así el sólido. a este sólido se le extraen los productos deseados con hexano y a continuación se le realiza cromatografía en capa fina preparativa, se extraen las manchas identificadas y se les determina espectroscopía IR con los estándares para determinar cuales de estos derivados se forman en el metanol.

Al metanol destilado, se le realiza la Prueba de Nessler para hacer comparaciones cualitativas y observar la eficiencia del uso de la 2,4 dinitrofenilhidrazina.

Se prepararon los siguientes derivados con 2,4 dinitrofenilhidrazina:

TABLA 8

Derivados de la 2,4-dinitrofenilhidrazina

Derivado de	Producto	P.Fusión Teórico	P. Fusión Experimental
Acetona	Sólido anaranjado apariencia de pelusa	126°C	123°C
Formaldehido	Sólido de color amarillo canario	166°C	165°C
Acetaldehido	Sólido de color anaranjado zanahoria	147°C 168°C	143°C
Formiato de metilo.	Cristales amarillos	N.D.	150°C

Es de gran importancia hacer notar un punto que fue determinante en el procedimiento experimental que se siguió posteriormente:

• La obtención de los estándares de derivados de acetona, formaldehído y acetaldehído es sumamente fácil y rápida, en cambio para obtener la hidrazida del formiato de metilo, se requiere de calentamiento a reflujo por mucho tiempo en comparación a los otros y también se requiere que la 2,4-dinitrofenilhidracina tenga un alto nivel de pureza.

E. Realización del Espectro de Absorbancia del Reactivo de Nessler (λ vs A). Se coloca el Reactivo de Nessler en la celda del espectrofotómetro y se realiza la medición de absorbancia desde una longitud de onda de 340 hasta 840 nm con un incremento de 20 nm, se determina la longitud de onda apropiada para hacer mediciones de turbidez sin que influya el color del reactivo.

Se obtuvo el espectro de absorbancia del Reactivo de Nessler bajo las siguientes variables de operación:

Aparato: Espectrofotómetro de U.V.-visible Spectroni 20.

Espesor de celda: 1 cm.

Fecha: 5 de Junio de 1992

Los resultados obtenidos son los siguientes:

TABLA 9

Espectro de Absorbancia del Reactivo de Nessler

λ	340	360	380	400	420	440	460
A	1.500	1.500	1.500	1.000	0.230	0.048	0.010

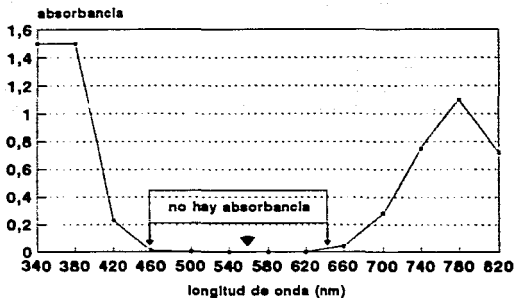
λ	480	500	520	540	560	580	600
A	0.005	0.005	0	0	0	0	0

λ	620	640	660	680	700	720	740
A	0	0.045	0.010	0.130	0.280	0.490	0.750

λ	760	780	800	820	840
A	0.940	1.100	1.100	0.720	0.280

Los resultados anteriores se encuentran representados en la Gráfica 1.

Espectro de absorbancia del reactivo de Nessler (HgI₂)



espectrometro de u.v./visible
Espectronic 20 L:1 cm

Se escogió la longitud de onda de 560 nm para obtener la curva patron, ya que a esta longitud de onda la solución no presenta interferencias por absorción debido al color. En algunos laboratorios de control se utiliza erroneamente la lectura a 460 nm., que es el límite de la meseta de no interferencia, cualquier variación del equipo causará error.

F. Curva Patrón para determinar Cantidad de Acetona en Metanol mediante el uso del Reactivo de Nessler (A vs ppm de acetona).

Para obtener la curva patrón, es necesario preparar primeramente las soluciones estándares de acetona; se dará como ejemplo la preparación de las soluciones de 1000, 100, 10 y 1 ppm y en base a estas se preparan las restantes: se colocan 20 ml de acetona anhidra en un matraz aforado de 100 ml y se diluye hasta el aforo. Se toma 1 ml de esta solución y se lleva a 1 litro en un matraz aforado; 5 ml de esta última solución equivalen a 1000 ppm. Tomar 1 ml de la solución de 1000 ppm y llevarlo con agua a 10 ml, 5 ml son 100 ppm. Hacer esta misma dilución con la solución de 100 ppm para obtener la de 10 ppm y con ésta para obtener la de 1 ppm.

También se preparan soluciones de alta concentración de acetona: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 y 9%; se indica la preparación de la primera y las restantes se preparan en base a esta: 20 ml de acetona se diluyen en 100 ml en un matraz volumétrico, se toma 1 ml de esta solución y se diluye a 100 ml.

Una vez preparadas las soluciones a cada una de ellas se les realiza la Prueba de Nessler, se deja reposar 5 minutos la mezcla y se mide la absorbancia a la longitud de onda óptima donde no hay interferencia por el color del Reactivo de Nessler (560 nm). Construir la gráfica de Absorbancia vs ppm Acetona.

Los resultados obtenidos para cantidades menores de acetona (gráfica 2), así como las variables de operación son los siguientes:

TABLA 10
Curva Patrón de Acetona

C.A. ppm	1	2	4	5
A	0.005	0.005	0.005	0.015

C.A. ppm	10	20	40	50
A	0.048	0.090	0.070	0.210

C.A. ppm	100	200	400	500
A	0.500	0.950	2.000*	2.000

C.A. ppm	1000	2000	4000	5000
A	2.000	2.000	2.000	2.000

* A partir de esta cantidad la respuesta del aparato es de 0% de transmitancia (A=2), debido a la cantidad excesiva de turbidez producida.

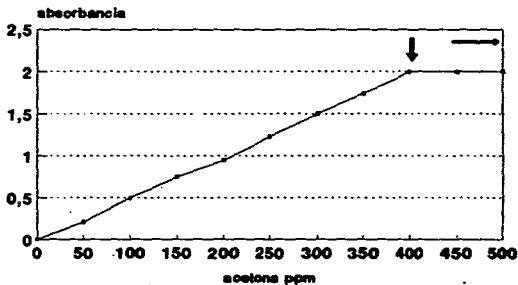
Aparato: Espectrofotómetro de U.V.-visible Spectronic 20.

Espesor de celda: 1 cm

Longitud de Onda: 560 nm

Fecha: 5 de Junio de 1992

Curva patron de contenido de acetona con el reactivo de Nessler.



espectrometro de u.v./visible
 espectronico 20 i: 1cm
 longitud de onda: 560 nm

Posteriormente se intentó realizar la curva patrón para altas cantidades de acetona pero se observó que en este caso el tiempo es un factor determinante en la formación de la turbidez, los resultados se muestran en la Tabla 11 y se representan en la Gráfica No. 3

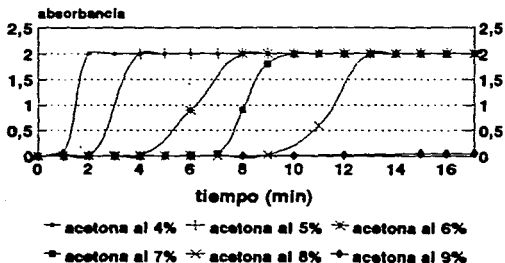
TABLA 11

Absorbancia a altas concentraciones de acetona

TIEMPO min	ABSORBANCIA					
	4%	5%	6%	7%	8%	9%
1	0.1	0.005	0.010	0.009	0.008	0.005
2	2.0	0.006	0.008	0.005	0.005	0.007
3	-	-	0.008	0.003	0.005	0.005
4	2.0	2.000	0.009	0.005	0.006	0.004
5	2.0	2.000	-	0.008	0.007	0.005
6	2.0	2.000	0.900	0.010	0.007	0.007
7	-	-	-	0.055	0.010	-
8	-	-	2.000	0.900	-	0.005
9	-	-	2.000	1.800	0.025	-
10	-	-	2.000	2.000	-	0.015
11	-	-	-	-	0.600	-
13	-	-	-	-	2.000	0.020
15	-	-	-	-	2.000	0.050

GRAFICA NO. 3

absorbancia vs. tiempo del reactivo de Nessler con acetona en cantidades altas



espectrometro de U.V./visible
 espectroscopia 20 l=1cm.
 longitud de onda: 540 nm

Se puede observar que la prueba no es confiable, ya que a altas concentraciones de acetona el precipitado se redissuelve y la lectura de absorbancia se puede interpretar erróneamente como una concentración baja (curva ascendente, Gráfica No. 1)

G. Estudio del Comportamiento Químico del Reactivo de Nessler.

i) Con éster.

Primera mente el Reactivo de Nessler se pondrá en contacto con un éster; se prepara una solución de formiato de metilo de 1000 ppm, colocando 16.25 ml de éste en un matraz de 100 ml, de esta solución se toma 1 ml y se diluye a 100 ml. Para preparar las demás soluciones se hacen diluciones consecutivas 1:1. A estas soluciones se les realiza la prueba de Nessler y se hacen observaciones cualitativas.

ii) Con aldehídos.

Para determinar la reactividad del Nessler con aldehídos se emplea formaldehído y acetaldehído; el primero se encuentra en solución al 37% (formol o formalina), se toma 1 ml de esta solución y se diluye a 10 ml para obtener una solución al 3.7%, se realizan soluciones 1:1 de esta última, a las soluciones preparadas se les realiza la Prueba de Nessler y se observa el comportamiento. Para preparar la solución de acetaldehído con una concentración de 10,000 ppm (1%) se colocan 2 ml de éste en un matraz volumétrico de 1 l, de esta solución se hace una

dilución 1/100 para obtener 100 ppm de acetaldehído, a estas dos soluciones se les realiza la Prueba de Nessler.

iii) Con cetonas.

Por último se le realiza la Prueba de Nessler en forma cualitativa a una solución de metil-etil-cetona y se observa que comportamiento sigue.

Los resultados obtenidos para determinar el comportamiento químico del Reactivo de Nessler fueron los siguientes:

Cuando el formiato de metilo se mezcló con el Reactivo de Nessler sólo se calentó un poco el tubo pero no hubo absolutamente ningún cambio en la apariencia de la mezcla de reacción, este mismo comportamiento siguieron las soluciones restantes del formiato.

Cuando se mezcló el Reactivo de Nessler con la solución al 3% de formaldehído, apareció un precipitado gris correspondiente al mercurio metálico, con la solución al 1.5% también se obtuvo el mismo comportamiento. Con la solución del 0.75%, apareció primeramente un precipitado de color anaranjado fuerte, y en 15 minutos ya estaba totalmente de color gris, lo que nos indica la presencia del ion mercurioso Hg^+ y posteriormente de mercurio metálico. Con la solución al 0.375% se obtuvo el ion mercurioso, pero posteriormente se puso de color verde olivo, se tiene la mezcla del ion mercurioso y el mercurio metálico.

Con la solución de acetaldehído 10,000 ppm se formó un precipitado anaranjado (Hg^+). Luego se puso verde grisáceo y finalmente gris (mercurio metálico). Con la solución de 100 ppm se formó también el precipitado anaranjado.

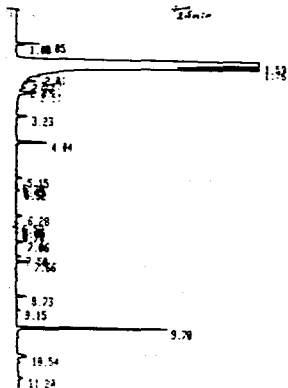
La metil etil cetona siguió el mismo comportamiento que la acetona; se formó un precipitado de color amarillo tenue de la misma apariencia que el formado con la acetona.

Como se observa el Reactivo de Nessler presenta una reacción positiva con aldehídos, si estos están presentes en ppm en el metanol darán una turbidez por formación de las especies reducidas, lo que indicará una lectura errónea que podría corregirse si se hace previamente tiempo de permanganato.

H. Determinación de impurezas mediante cromatografía de gases.

Tres muestras de metanol (grado espectrofotométrico, comercial distribuidor B e industrial) se analizan en un cromatógrafo de gases, y los cromatogramas obtenidos de las tres muestras se comparan con estándares de las posibles impurezas contenidas en el metanol y se determina si están presentes en las muestras.

El cromatograma (Figura 7) muestra la presencia principalmente de agua y etanol. Los otros componentes no pudieron detectarse por problemas de columna, sin embargo se evaluó el nivel de detección de acetona con un estándar y se observó que este es de 10 ppm (Figura 8).



RUN # 19
 WORKFILE ID: C
 SYNTAX NAME:

MAR 07 92 15 19

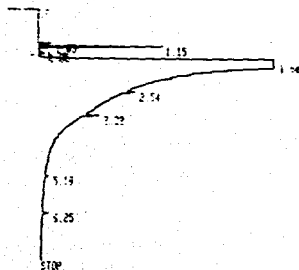
TIME	AREA	TYPE	AR/HT	AREA2
0.93	340	PB	0.021	0.000
1.05	1641	D PV	0.019	0.000
1.88	891	D VV	0.030	0.000
1.59	2.8563E+07	1SBB	0.057	99.504
1.76	99566	DTBB	0.023	0.001
2.01	371	DTBB	0.030	0.000
2.17	1182	DTSP	0.024	9.2318E-04
2.23	265	DTPB	0.045	0.003
2.37	768	PV	0.061	0.012
2.51	3571	PP	0.043	0.006
3.23	1585	PV	0.040	0.015
4.04	4363	BP	0.040	0.003
5.15	972	VV	0.045	0.000
5.34	306	D VV	0.023	6.2706E-04
5.43	180	D PV	0.043	0.000
5.52	604	VV	0.035	0.002
6.28	1400	VV	0.032	0.005
6.52	1648	D VP	0.020	4.9120E-04
6.65	913	PV	0.037	0.000
6.78	141	D VB	0.035	0.002
7.06	829	BV	0.032	0.005
7.50	582	PV	0.024	0.001
7.66	1550	VB	0.025	0.010
8.73	864	D BB	0.025	0.010
9.15	336	BB	0.025	0.010
9.70	13799	D PB	0.025	0.010
10.54	2856	BV	0.056	0.003
11.20	948	VB		

TOTAL AREA= 2.8705E+07
 MUL FACTOR= 1.0000E+00

FIG. 7. Cromatograma de metanol (distribuidor B)

Columna Carbowax 25 m, 0.25mm, 0.2micrometro
 5°C/min. TR=1.59, metanol. TR=1.76, etanol.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA



RUN # 24 01/07/92 15:44:00
WORKFILE ID: C
WORKFILE NAME:

AREA#	RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREA	
	1.65	1.07	DIV	0.018	0.00	
	1.15	1.07	DIV	0.018	0.00	
	1.31	1.07	DIV	0.018	0.00	
	1.35	1.07	DIV	0.018	0.00	
	1.60	4.96	1.17	*STP	0.098	99.288
	1.79	1.44	STP	0.015	0.006	
	2.54	1.5	STP	0.028	0.00	
	3.22	1.12	STP	0.026	0.003	
	5.18	158	TBP	0.135	7.2678E-04	
	6.25	165	PS	1.036	0.012	

FIG. 8. Cronograma de acetona 10 ppm (en metanol),

Columna Carbowax 25 m., 0.25 mm., 0.2 micronmetro
5°C/min. TR=1.35, acetona.

CAPITULO 5

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

* Se presentan los resultados del control de calidad de 22 muestras de metanol provenientes tanto de proceso como de diferentes distribuidores.

* Todas las muestras cumplen las especificaciones señaladas por ASTM para el tipo de calidad industrial, con excepción de las muestras de distribuidores que presentaron contenido de agua superior al especificado.

* El método para determinar acetona mediante el Reactivo de Nessler tiene limitaciones, por lo que se considera no adecuado.

* Se demostró la presencia de formiato de metilo a través de derivados de 2,4 dinitrofenilhidricina, esto no está informado para comprobar la presencia de ésteres en metanol, así como en ninguna de las técnicas convencionales.

* Se presenta un estudio comparativo de diferentes técnicas de purificación de metanol a nivel laboratorio, siendo mejor la de sosa y posteriormente con magnesio metálico.

CAPITULO 6

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

BIBLIOGRAFIA

- [1] SNELL-ETTRE. "ENCICLOPEDY OF INDUSTRIAL CHEMICAL ANALYSIS", VOL.16, P.105.

- [2] MC KETTA. "ENCICLOPEDY OF CHEMICAL PROCESS AND DESIGN". P. 456.

- [3] THOMAS GRAHAM HOUSE, CAMBRIDGE CB4 4WF, "CHEMICAL SAFETY DATA SHEETS", THE ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, ENGLAND.

- [4] MC KETTA. OP.CIT. P. 425.

- [5] J. R. ROSTRUP-NIELSEN, "STEAM REFORMING CATALYSTS". DANISH TECHNICAL PRESS. COPENHAGEA, 1975.

- [6] B. G. MANDELIK, D. S. NEWSOME, "KIRK-OTHMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY", EDIT. JOHN WILEY & SONS, VOL. 12, NEY YORK, 1981, PP. 951-976.

- [7] J.R. LEBLANC, ET. AL., HYDROCARBON PROCESS., 60 (6) 133-137 (1981).

- [8] K. KLER, IN "ADVANCES IN CATALYSIS, VOL. 31, ACADEMICA, NEY YORK , 1982, PP. 243-313.

- [9] R.G. HERMAN, ET. AL. J. CATAL., 56, 407-429 (1979).
- [10] S. MEHTA, ET. AL., J. CATAL., 57, 339-360 (1979).
- [11] J.B. BULKD, ET. AL., J. PHYS. CHEM., 83 (24), 3118-3122 (1979).
- [12] E.J. KARWACKI, ET. AL., "AN INVESTIGATION OF THE CHEMICAL STATES OF COPPER IN METHANOL CATALYSTS AND THEIR RELEVANCE TO ACTIVITY MAINTENANACE", PREPR. DIV. FUEL CHEM., ACS, 29(5), 210-216 (1984).
- [13] G. APAI, ET. AL., APPL. SURF. SCI., 19, 307 (1984).
- [14] G.C. CHINCHEN, ET. AL., PREPR. DIV. FUEL CHEM., ACS, 29 (5), 178-188 (1984).
- [15] S. GUSI, ET. AL., J. CATAL., 94, 120-127 (1985).
- [16] T.H. FLEISCH, R.L. MIEVILLE, J. CATAL., 90, 165-172 (1984).
- [17] HERMAN R. G., ET. AL. J. CATAL 56, 407-429 (1979).
- [18] MEHTA S.. ET. AL. J. CATAL 57, 339-360 (1979).

- [19] DELUZARCHE D. K., MUTH A., TETRAHEDRON LETT. (38) 3357-3360
(1977).
- [20] MC KETTA. OP. CIT. P. 453
- [21] ALDRICH, 1991.
- [22] SNELL-ETTRE. OP.CIT. PP.107-108
- [23] ASTM, D1612-86.
- [24] ASTM, E346-87.
- [25] A. A. MORTON J. G. MARK IND. ENG CHEM. ANAL. ED. 6, 151-2
(1934).
- [26] POLUKHINA V. M., ET. AL., NEFTEPERAB NEFTEKHIN (MOSCOW) (8)
26 (1968), CHEM. ABST. 69, 98200 (1968).
- [27] ROL. BURNETT, ANAL. CHEM. 41, 606 (1969).
- [28] RALPH L. SHRINER, ET. AL.. "IDENTIFICACION SISTEMATICA DE
COMPUESTOS ORGANICOS", EDIT. LIMUSA, PRIMERA EDICION, MEXICO
1988. P. 275-276.

[29] RALPH L. SHRINER, ET.AL.. OP.CIT. P. 295.

[30] PERRIN D. D., ET. AL. "PURIFICATION OF LABORATORY CHEMICALS", EDIT. PERGAMON PRESS. 2ND EDITION, 1980.

[31] VOGEL'S, "TEXTBOOK OF PRACTICAL ORGANIC CHEMISTRY", EDIT. LONGMAN, 4TH EDITION, 1978.

[32] NEW SCIENTIST, PP. 12-15. (JUNIO 27, 1985)

[33] F. MARSCHNER, F.W. MOELLER IN "APPLIED INDUSTRIAL CATALYSIS", VOL. 2, ACADEMICA, NEW YORK, 1983, PP. 215-243.