GARCIA M. MATILDE

EL AZUFRE EN LAS GASOLINAS

1939

INST. DE GEOLOGIA

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

EL AZUFRE EN LAS GASOLINAS DE MEXICO

TESIS

QUE PARA SU EXAMEN PROFESIONAL DE

QUIMICO

PRESENTA LA ALUMNA

MATILDE GARCIA MARTINEZ

1939.

A mi querido padre, a mi buena y dulce madre; porque con el sacrificio y abnegación de los dos, pude hacer mis estudios.

285

A mis maestros, con la gratitud
de quien reconoce deberles cuanto
pueda ser en la vida.

A mis hermanos con inmenso
cariño.

A mis compañeros y compañeras,
por su ayuda en mis horas de de-
saliento, por el recuerdo de una
fraternidad nacida en el estudio y
el trabajo en los años más peno-
sos, pero más felices de mi vida.

EL AZUFRE EN LAS GASOLINAS DE MEXICO

PROGRAMA

I.—Generalidades sobre el proceso de obtención de las gasolinas.

II.—Propiedades de los petróleos crudos mexicanos, denominados Poza Rica, Naranjos y Pánuco.—Propiedades de las gasolinas de estos petróleos crudos.

III.—Cómo se presenta el azufre en las gasolinas e inconvenientes de su presencia.—Pruebas cualitativas para denunciar la presencia del azufre elemental, del ácido sulfhídrico y de los sulfhidratos de alkilo.—Método Potenciométrico para el cuanteo del azufre elemental, del ácido sulfhídrico y de los sufhidratos de alkilo.—Método para la determinación cuantitativa del azufre total en las gasolinas.

IV.—Cuadros comparativos del porcentaje de azufre en las diferentes gasolinas crudas y en las gasolinas refinadas para el mercado interior del país.

V.—Tratamiento químico de las gasolinas.—Pruebas habituales para el control del laboratorio.

I.—GENERALIDADES SOBRE EL PROCESO DE OBTENCION DE LAS GASOLINAS.

Mi propósito al referirme al proceso de obtención de las gasolinas es de dar una idea general de él, así como de otros muy importantes que se llevan a cabo en la Refinería de Ciudad Madero, acompañándose de diagramas de circulación que evitan con su claridad una explicación detallada de cada proceso. Como no es el objeto principal de la Tesis, no entraré en consideraciones Físico-químicas; sírva esto como breve introducción.

Los petróleos crudos que se tratan en esta Refinería proceden de los campos Poza Rica, Naranjos y Pánuco.

Como productos fundamentales se obtienen: Gasolina, Kerosina, Gasoil, Parafina, Asfalto y combustibles para calderas. No se elaboran aceites lubricantes.

TRANSPORTE

Los "crudos" de Poza Rica y Naranjos son transportados a la Refinería por oleoductos de 8, 10 y 12 pulgadas de diámetro, después de haberles separado el "gas natural" en los campos de su origen.

El crudo de Pánuco es transportado por chalanes hasta el muelle de la Refinería y de ahí bombeado a tanques de almacenamiento.

Separación de los productos ligeros (destilación primaria).

Los crudos se someten a una destilación fraccionada para separar los hidrocraburos ligeros, esta destilación es efectuada por medio de arrastre con vapor sobrecalentado. Las propiedades del residuo dependen en primer lugar de la clase de "crudo" que se halla destilado y en segundo lugar de la proporción de los productos separados (rendimiento). En la tabla siguiente aparecen, la clase y proporción de las "fracciones", "cortes" o (rendimiento) que corresponde a cada crudo.

	Gasolina % Vol	Kerosina % Vol	Gasoil % Vol	Residuo % Vol	Pérdida % Vol
Poza Rica	25	6	4	63	2

	Gasolina %	Gasoil %	Asfalto %	Temp. de bombeo a la torre	Penetración del asfalto
Pánuco	8	44	48	395°C	15
Naranjos	18	48	34	400°C	15

La destilación fraccionada se lleva a cabo calentando el petróleo crudo antes de entrar a las torres de fraccionamiento, dicho calentamiento se efectúa en alambiques tubulares para el mayor aprovechamiento de los combustibles. La temperatura de entrada del crudo a la torre depende principalmente de la temperatura final de ebullición que se desee para la gasolina. En los cuadros No. 6, 7, 8 y 9, puede verse la relación de estas dos temperaturas (gasolina de 205°C y de 225°C) cuando se destilan crudos de Pánuco o de Naranjos el residuo que se obtiene es asfalto mientras que el residuo del crudo de Poza Rica se vuelve a destilar y obtenemos aceite destilado parafinoso (P. O. D.) del que se extrae la parafina por congelación y filtración, quedando el aceite prensado, utilizable como lubricante después de refinado.

GASOLINAS PRIMARIAS.—Con este nombre se designan a las gasolinas de destilación primaria. Actualmente estas gasolinas no se distribuyen en el mercado porque se carece de tetraetilo de plomo para elevar su índice de octano hasta el fijado por los reglamentos.

Las gasolinas ligeras que se obtienen en la redestilación de las gasolinas pesadas o naftas de destilación primaria, se almacenan por separado, con el fin de utilizarlas para mezclar con las gasolinas de alto "octano" que se obtienen en la planta Gyro de Cracking y la Planta Reformadora Dubbs en las que se tratan el residuo de las torres de redestilación.

PLANTA GYRO DE DESINTEGRACION (Cracking). — La Planta Gyro de desintegración es de tipo de "Fase de Vapor" y anteriormente recibía una carga de 4,535 barriles diarios de una mezcla formada por lo siguiente:

605 barriles Gasoil-Pánuco
587 barriles Gasoil-Naranjos
2,247 barriles Parafina sucia de Destilado Parafinoso
890 barriles Parafina sucia de Destilado de Naranjos

106 barriles (1) Desgasoil de Poza Rica
100 barriles Aceite prensado

El rendimiento en gasolina era de 28% con más de 65 de "octano", actualmente esta planta recibe una carga formada por 40% de aceites crudos de Naranjos y Pánuco y un 60% de materiales de poca demanda como parafina sucia y Desgasoil de Poza Rica y produce un rendimiento de 35% de gasolina de 65% de octano. Con una u otra carga la cantidad de productos gaseosos exceden de 20% pero hay veces estas cantidades aumentan y no es posible almacenarlas ni absorberlas, lo que obliga a mantener ardiendo los quemadores de gas para evitar que estos gases excedentes contaminen la atmósfera.

La planta tiene por objeto producir gasolina por desintegración de los hidrocarburos "más pesados". La vaporización y la condensación se verifica a la misma presión de los vapores generadores.

PLANTA DUBBS.—Las condiciones con que se opera en la Planta Dubbs son más críticas, la temperatura a la que se elevan los aceites que constituyen la carga llega a menudo a 900°F y la presión a 200 Lb/pulgada cuadrada.

PLANTA REFORMADORA DUBBS.—Esta planta tiene una capacidad de 5,600 barriles de nafta y produce gasolina con un índice de octano de 63 a 67.—El rendimiento de gasolina es el siguiente:

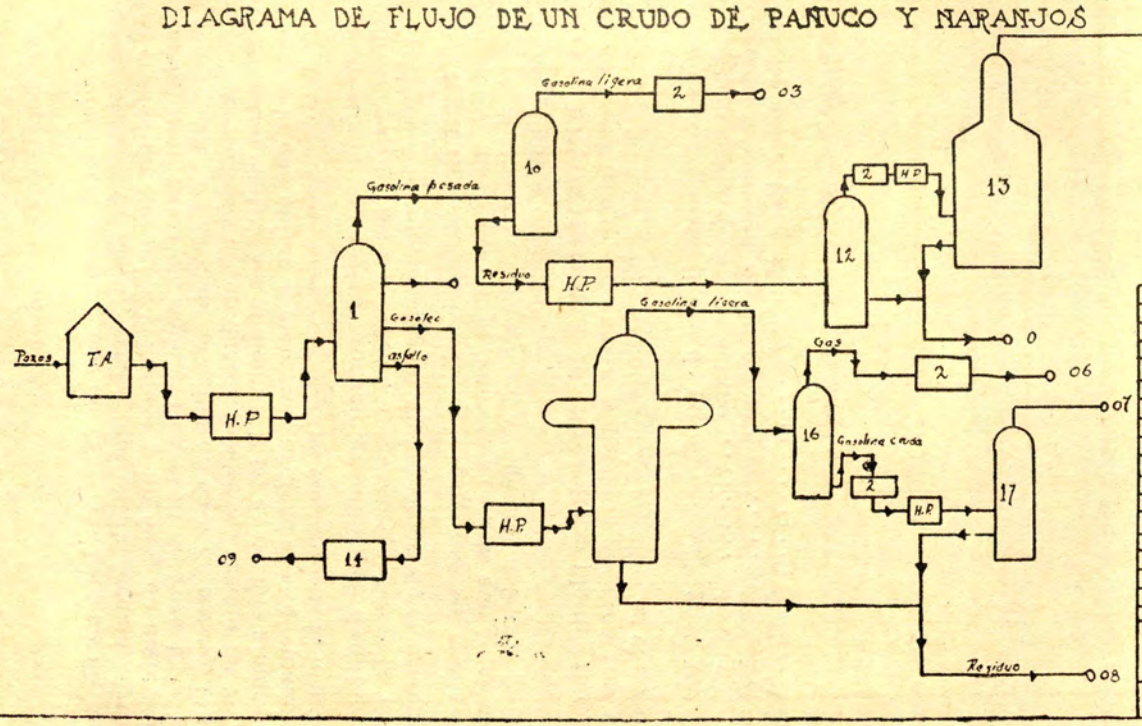
Gasolina Reformada ligera de 80 de octano.	20% Vol
Gasolina pesada de 58 de octano	16% Vol
Gasolina intermedia de 63 de octano	33% Vol
Gas licuable. (Gas Pemex)	0.15% Vol

A continuación están unos diagramas.

---

(1) El Desgasoil es el nombre del Gasoil de las siguientes especificaciones:
Peso específico a 20° C/4°C 0. 856/0.872
Viscosidad Redwood No. 1 a 37. 8°C ..... 36/44segs.
Azufre (Bomba) % peso mexicano 1.7
Temperatura de congelación mínima ..... 6.7°C
Apariencia: Destilado claro, transparente, libre de sedimento.
Generalmente este material se hace de una mezcla de aceite prensado y gasoil ligero.

DIAGRAMA DE FLUJO DE UN CRUDO DE PANUCO Y NARANJOS

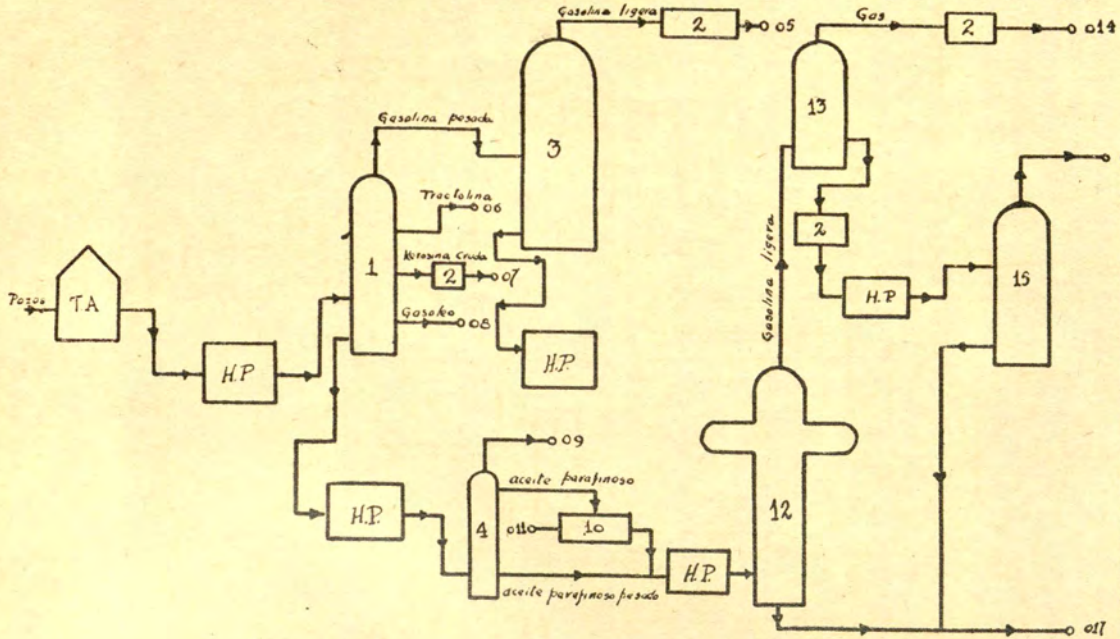


O	Producto final
TA	Tanque de almacen
HP	Horno Precalentador
1	Torre de Destilacion
2	Tratamiento
03	Gasolina liviana de 58 oct.
04	Gasolina de 68 octano
05	Tracolina
06	Gas comb. domestico
07	Gasolina de 72 octano
08	Residuo para combustible
09	Asfalto emulsionable
10	Torre de Redestilacion
11	Residuo (para Reformar)
12	Torre Reformadora
13	Torre de Redestilación
14	Planta Emulsificadora de asfalto

~F.C.Q.~

Matilde Garcia Martinez

PROCESO DE REFINACION DE UN CRUDO DE POZA RICA.



A.P.P.	Aceite Parafinoso Pesado
0	Producto final
T.A	Tanque de almacen.
1	Torre de destilacion Prim.
2	Tratamiento
3	Torre de destilacion G.P.
H.P	Horno precalentador
4	Torre destiladora Sec.
05	Gasolina de 38 octano
06	Tractolina
07	Kerosina comercial
08	Gasoleo ligero
09	Gasoleo Pesado
10	Planta de Parafina
011	Parafina
12	Torre desintegradora
13	Separador
014	Gas Comb. domestico
15	Torre de Redestilacion
016	Gasolina de 72 octano
017	Residuo para Comb.

~F.C.Q.~

Matilde Garcia Martinez

II.—CLASIFICACION Y PROPIEDAD DE LOS PETROLEOS CRUDOS MEXICANOS.

Los petróleos mexicanos se clasifican en tres grandes grupos a saber:

(a).—Sección Norte Tampico-Tuxpan.

(b).—Sección Sur Tampico-Tuxpan.

(c).—Sección Sur del Itsmo.

En fajas de Norte a Sur sobre el meridiano 98 se encuentran los campos que fueron de mayor producción durante el auge petrolero mexicano y se conocen con el nombre de "The Gold Lane". Estos campos corresponden a la sección Sur Tampico-Tuxpan.

En la actualidad México tiene 31 pozos petroleros en producción de los cuales 27 se consideran de importancia. Ocho corresponden a la Sección Norte Tampico-Tuxpan, dieciséis a la Sección Sur Tampico-Tuxpan y siete a la Sección del Itsmo.

Los petróleos crudos mexicanos son casi todos de base mixta aunque puede hacerse cierta distinción entre los de la Sección Norte Tampico-Tuxpan y los de la Sección Sur. Los primeros son asfálticos de manera predominante y contienen menos de 1% de parafina, mientras que los del Sur contienen hasta 5% de parafina además de asfalto.

Los aceites de los campos del Itsmo, Tonalá, El Burro, y el Plan pueden dividirse en parafinosos y no parafinosos, aunque ésta última clasificación no sea exacta pues todos los aceites de estos campos contienen más o menos parafina. Los crudos llamados parafinosos contienen de 2 a 3.5% de parafina y algunos pozos han dado crudo con 7.2%. Los crudos no parafinosos contienen menos de 1% de parafina.

La parafina de los crudos del Itsmo es amorfa de alta temperatura de fusión y de características semejantes a la ceresina.

Los crudos de Filisola contienen menos de 1% de parafina y tienen más hidrocarburos aromáticos que los crudos antes mencionados.

Otra característica dominante en los crudos mexicanos es su contenido de vanadio y níquel, los cuales se encuentran siempre en las cenizas, predominando la cantidad de vanadio a la de níquel.

El análisis elemental de los crudos mexicanos revela su alto contenido de azufre y poco nitrógeno. El carbón varía entre 71 a 84%, el hidrógeno varía entre 9.5 a 11.2% y el promedio de la relación carbón hidrógeno es 7.7.

El alto contenido de azufre presente en los crudos mexicanos, ocasiona problemas en la destilación de sus derivados, especialmente en los destilados ligeros.

PRODUCTOS REFINADOS.—La cantidad y la calidad de los derivados que se pueden obtener de los petróleos crudos mexicanos, está limitada por la demanda del mercado y por la efectividad de las instalaciones destinadas a obtener dichos productos.

Sin embargo de los petróleos de algunos campos se obtiene lo que de otros no es posible obtener o, si se obtiene bajan en calidad y en cantidad. Posiblemente esto se debe a las cualidades particulares de los componentes de tales crudos o a que la técnica de refinación en unos casos es apropiada a la naturaleza del crudo.

Los aceites "pesados" de los campos Norte de Tampico-Tuxpan, son convenientes para la manufactura de asfalto. Su alto contenido de asfalto así lo determina y además su bajo contenido de parafina es un factor favorable.

Estos crudos "pesados" pueden utilizarse para la fabricación de aceites lubricantes de buena calidad, caracterizados por su alto peso específico y su baja temperatura de escurrimiento.

Los petróleos de la Sección Sur Tampico-Tuxpan que forman la llamada faja de Oro, son de base mixta y muy semejantes entre sí desde el punto de vista de la refinación. Se puede obtener de ellos un gran número de derivados, hasta el asfalto y la parafina sin presentar problema más importante que su alto contenido de azufre en los destilados ligeros, que requieren algunas veces tratamientos especiales.

CRUDO DE POZA RICA
(Propiedades)

Peso Específico a 20°C/4°C			
Viscosidad Redwood No. 1 a 21.1°C	(32/36)	Segds.	75
Viscosidad Redwood No. 1 a 37.8°C	(32/36)	Segds.	52
Agua y Sedimento (Centrífuga)	(13/36)	%	0.2
Agua (Destilación)	(14/36)	%	0.3
Contenido de Sal	(40/36)	%	0.016
Destilación A. S. T. M.	(4/36)		
(Proceso en el Laboratorio)			
Temperatura Inicial de Ebullición		°C	64
„ a 10% de Volatilidad		°C	132
„ „ 20% „ „		°C	177

„	„ 30% „ „	°C	239
„	„ 40% „ „	°C	288
„	„ 50% „ „	°C	320
„	„ 60% „ „	°C	343
„	„ 70% „ „	°C	353
„	„ 80% „ „	°C	362
„	„ 90% „ „	°C	390
„	Final de Ebullición	°C mayor de	400

Contenido de Parafina sobre el Crudo	% (Vol)	3.36
Temperatura de Fusión de la Parafina	°C	54

Rendimientos del Crudo (% en Volumen)

Gasolina de 225°C de Temp. Final de Ebullición	26.5
Gasoil	16.5
Combustible	57.0

Propiedades de la Gasolina

Peso Específico a 20°C/4°C	(1a/36)		0.737
Temperatura Inicial de Ebullición		°C	44
Volatilidad a 100°C		%	20
Temperatura Final de Ebullición		°C	226

Propiedades del Gasoil

Peso Específico a 20°C/4°C	(1a/36)		0.824
Volatilidad a 300°C (Destilación A.S.T.M)	(91/36)		90
Azufre	(11b/36)	%	0.71

Propiedades del Combustible

Peso Específico a 20°C/4°C	(1a/36)		0.940
Viscosidad Redwood No. 1 a 37.8°C	(32/36)	Segds.	1.522

CRUDO DE NARANJOS

(Propiedades)

Peso Específico a 20°C/4°C	(1a/36)		0.925
Viscosidad Reedwood No. 1 a 21.1°C	(32/36)	Segds.	1.400
„ „ No. 1 a 37.8°C	(32/36)	Segds.	550
Agua y Sedimento (Centrífuga)	(13/36)	%	0.2
Agua (Destilación)	(14/36)	%	0.2
Contenido de Sal	(40/36)	%	0.018
Destilación A. S. T. M.	(4/36)		

(Proceso en el Laboratorio)

Temperatura Inicial de Ebullición	°C	87
„ a 10% de Volatilidad	°C	165
„ „ 20% „ „	°C	250
„ „ 30% „ „	°C	312
„ „ 40% „ „	°C	340
„ „ 50% „ „	°C	358
„ „ 60% „ „	°C	365
„ „ 70% „ „	°C	372
„ „ 80% „ „	°C	380
„ „ 90% „ „	°C	mayor de 400

Contenido de Parafina sobre el Crudo	(Vol)	%	2.27
Temperatura de Fusión de la Parafina	°C		54

Rendimientos del Crudo (% en Volumen)

Gasolina de 225°C de Temp. Final de Ebullición	19.0
Gasoil	11.5
Combustible	69.5

Propiedades de la Gasolina

Peso Específico a 20°C/4°C	(1a/36)		0.745
Temperatura Inicial de Ebullición		°C	52
Volatilidad a 100°C		%	13
Temperatura Final de Ebullición		°C	226

Propiedades del Gasoil

Peso Específico a 20°C/4°C	(1a/36)		0.832
Volatilidad a 300°C (Destilación ASTM.)	(91/36)		82
Azufre	(11b/36)		1.25

Propiedades del Combustible

Peso Específico a 20°C/4°C	(1a/36)		0.984
Viscosidad Redwood No. 1 a 37.8°C	(32/36)	Segds.	33.600

CRUDO DE PANUCO

(Propiedades)

Peso Específico a 20°C/4°C	(1a/36)		0.985
Viscosidad Redwood No. 1 a 37.8°C	(32/36)	Segds.	13.590
Agua y Sedimento (Centrífuga)	(13/36)	%	0.6
Agua (Destilación)	(14/36)	%	0.5
Contenido de Sal	(40/36)	%	0.020
Destilación A. S. T. M. (Proceso en el Laboratorio)	(4/36)		
Temperatura Inicial de Ebullición		°C	160

„ a 10% de Volatilidad	°C		260
„ „ 20% „ „	°C		300
„ „ 30% „ „	°C		338
„ „ 40% „ „	°C		350
„ „ 50% „ „	°C		355
„ „ 60% „ „	°C		373
„ „ 70% „ „	°C		390
„ „ 80% „ „	°C	mayor de	400
Contenido de Parafina sobre el Crudo (Vol)	%		0.84
Temperatura de Fusión de la Parafina	°C		54

Rendimientos del Crudo (% en Volumen)

Gasolina de 225°C de Temp. Final de Ebullición	8.4
Gasoil	19.6
Asfalto	72.0

Propiedades de la Gasolina

Peso Específico a 20°C/4°C	(1a/36)		0.777
Temperatura Inicial de Ebullición		°C	69
Volatilidad a 100°C		%	9
Temperatura Final de Ebullición		°C	225

Propiedades del Gasoil

Peso Específico a 20°C/4°C	(1a/36)	0.881
Volatilidad a 300°C (Destilación A.S.T.M.)	(91/36)	57
Azufre	(11b/36)	2.92

Propiedades del Asfalto

Peso Específico a 20°C/4°C	(1a/36)	1.030
Penetración a 25°C	(67/36)	178

CUADRO No. 1.

Propiedades de un Crudo de Poza Rica.

Proceso en las Torres

Gasolina 225°C	28.0%
Kerosina sin volatilidad a 200°C	3.0%
Gasoleo I-T	9.5%
Residuo	58.0%
Pérdida y A. y S	1.5%
	100.0%

Nafta 40/45	20.0%
Tractomex	9.0%
Gasoleo I-T	13.0%
Residuo	58.0%
Pérdidas y A. y S	2.0%
	100.0%

Nafta 35/40	20.0%
Diáfano "Petróleo Incoloro"	7.0%
Gasoleo I-T	13.0%
Residuo	58.0%
Pérdidas y A. y S	2.0%
	100.0%

CUADRO No. 2.

Propiedades de un Crudo de Poza Rica.

Proceso en las Torres.

Gasolina 205°C	22.0%
Kerosina sin volatilidad a 200°C	7.5%
Gas Oil ligero	5.0%
Residuo ligero	64.0%
Pérdidas y A y S	1.5%
	100.0%

Gasolina 225°C	28.0%
Kerosina sin volatilidad a 200°C	3.0%
Gas Oil	4.5%
Residuo ligero	63.0%
Pérdidas y A y S	1.5%
	100.0%

Nafta 40/45	14.5%
Tractomex	13.5%
Gas Oil	7.0%
Residuo ligero	63.5%
Pérdidas y A y S	1.5%
	100.0%

CUADRO No. 3.

Propiedades de un residuo de Poza Rica 63%.

Proceso en las Torres.

Gas Oil pesado	15.0%
P. O. D.	36.0%
Slop Wax "Parafina Amorfa"	7.0%
Residuo Pesado	41.0%
Pérdidas y A y S	1.0%
	100.0%

Residuo Poza Rica 55%.

Gasoleo I-T	9.0%
P. O. D. "Destilado Prensado"	38.0%
Slop Wax "Parafina Amorfa"	7.5%
Residuo Pesado	43.0%
Pérdida y Reflujo	2.5%
	100.0%

CUADRO No. 4.

Propiedades de un Crudo de Naranjos.

Proceso en las Torres.

Gasolina 205°C	16.5%
Kerosina sin volatilidad a 200°C	7.0%
Gasoleo ligero	4.5%
Residuo	70.5%
Pérdidas y A y S	1.5%
	100.0%

Gasolina 225°C	20.0%
Kerosina sin volatilidad a 200°C	3.5%
Gasoleo ligero	5.0%
Residuo	70.0%
Pérdidas y A y S	1.5%
	100.0%

Gasolina 225°C	19.0%
Kerosina sin volatilidad a 200°C	8.0%
Gas Oil ligero	17.0%
Gas Oil pesado	7.0%
Ceutphalti	47.5%
Pérdidas y A y S	1.5%
	100.0%

CUADRO No. 5.

Propiedades de un Crudo de Pánuco

Proceso en las Torres.

Gasolina 205°C	7.0%
Kerosina sin volatilidad a 200°C	4.0%
Gas Oil ligero	13.0%
Gas Oil pesado	6.0%
Residuo (Asfalto)	68.0%
Pérdidas y A y S.	2.0%
	100.0%

Gasolina 225°C	9.0%
Kerosina sin volatilidad a 200°C	8.5%
Gas Oil ligero	8.0%
Gas Oil pesado	5.5%
Ceutphalti	67.0%
Pérdidas y A y S.	2.0%
	100.0%

Gasolina 225°C	9.0%
Kerosina sin volatilidad a 200°C	8.5%
Gas Oil ligero	8.0%
Gas Oil pesado	3.5%
Spramex	69.2%
Pérdidas y A y S.	2.0%
	100.0%

CUADRO No. 6.

Propiedades de una Gasolina de Poza Rica.

225°C Temperatura final de Ebullición

Peso Específico a 20°C/4°C	(1a/36)	0.736
Color I. P. T.	(5a/36)	I.A.B.
Color Saybolt (A.S.T.M.D.156-34-T)		30
Destilación A.S.T.M.	(4/36)	
Punto inicial de Ebullición	°C	44
„ a 100°C	%	23
Punto final de Ebullición	°C	223
Recuperado	%	97
Residuo	%	1
Pérdida por Destilación	%	2
Azufre	(11a/38)	0.09
Prueba de Mercaptanos	(10/36)	Post.
Goma en Cápsula de Vidrio	(23a/36) Mgs.	0.7
Prueba de Corrosión (Lámina de Cobre) 3 horas a 50°C	(24/36)	0
Reacción	(2/36)	Neutra
Indice de Octano		37

CUADRO No. 7.

Propiedades de una Gasolina de Naranjos.

225°C Temperatura Final de Ebullición

Peso Específico a 20°C/4°C	(1a/36)	0.743
Color I.P.T.	(5a/36)	I.A.B.
Color Saybolt (A.S.T.M.D.156-34-T)		30
Destilación A.S.T.M.	(4/36)	
Punto Inicial de Ebullición	°C	52
„ a 100°C	%	13
Punto final de Ebullición	°C	221
Recuperado	%	97
Residuo	%	1
Pérdida por Destilación	%	2
Azufre	(11a/38)	0.26
Prueba de Mercaptanos	(10/36)	Post.
Goma en Cápsula de Vidrio	(23a/36) Mgs.	0.6

Prueba de Corrosión (Lámina de Cobre)		
3 horas a 50°C	(24/36)	0
Reacción	(2/36)	Neutra
Indice de Octano		34

CUADRO No. 8.

Propiedades de una Gasolina de Pánuco.

225°C Temperatura Final de Ebullición

Peso Específico a 20°C/4°C	(1a/36)	0.766
Color I.P.T.	(5a/36)	I.A.B.
Color Saybolt (A.S.T.M.D.156-34-T)		30
Destilación A.S.T.M.	(4/36)	
Punto Inicial de Ebullición	°C	52
„ a 100°C	%	11
Punto final de Ebullición	°C	225
Recuperado	%	97
Residuo	%	1
Pérdida por Destilación	%	2
Azufre	(11a/38)	0.65
Prueba de Mercaptanos	(10/36)	Post.
Goma en Cápsula de Vidrio	(23a/36) Mgs.	0.6
Prueba de Corrosión (Lámina de Cobre)		
3 horas a 50°C	(24/36)	0
Reacción	(2/36)	Neutra
Indice de Octano		47

CUADRO No. 9.

Las gasolinas de 205°C Temperatura Final de Ebullición tienen iguales propiedades que las gasolinas 225°C Temperatura Final de Ebullición a excepción del:

	Poza Rica	Naranjos	Pánuco
Peso Específico a 20°C/4°C....	0.730	0.738	0.759
Volatilidad a 100°C	27	15	13
Temperatura Final	205°C	204°C	206°C

III.—COMO SE PRESENTA EL AZUFRE EN LAS GASOLINAS E INCONVENIENTES DE SU PRESENCIA

El azufre se encuentra presente en las gasolinas bajo las siguientes formas: Azufre libre, Hidrógeno sulfurado, Sulfhidrato de alkilo, Sulfuros, Di-sulfuros, Poli-sulfuros, Tio-fenos, Tio-éteres. Siendo los tres primeros los más frecuentes.

Los compuestos de azufre en las gasolinas y en todos los combustibles son poco deseables por tener una acción de corroción rápida sobre los metales, debida principalmente al bioxido de azufre formado en la combustión, siendo éste el compuesto de azufre que tiene acción de corroción más rápida sobre los metales.

AZUFRE LIBRE.—La presencia del azufre libre en las gasolinas se debe probablemente a la descomposición de compuestos complejos de azufre que se forman durante la destilación debido a la oxidación del Hidrógeno sulfurado.

No se tiene la menor duda de que el azufre libre se halla presente en los petróleos crudos de alto contenido de azufre total.

La acción de corroción del azufre libre tiene un estudio de investigación muy amplio y la opinión general manifiesta que se debe separar del combustible contaminado, las substancias corrocivas a los metales que están en continuo contacto. La acción de corroción en las gasolinas es generalmente debida a la presencia del azufre libre, teniendo un papel muy importante su concentración y la temperatura.

Dado el alto poder corrosivo del azufre libre sobre algunos metales se debe eliminar de las gasolinas, sobre todo si se toma en cuenta la formación del bióxido de azufre que ocurre durante la combustión. Debe tomarse en cuenta además, que ciertos compuestos de azufre inactivos por el tratamiento de Plumbito de sodio resultan activos durante la combustión de los motores. El azufre libre tiene acción de corroción sobre el cobre a la temperatura ambiente siendo más rápida a temperatura elevada, es por esto que se debe tener mucho cuidado de que la temperatura a que esté sometida la muestra sea entre 50°C y 100°C.

La reacción entre el cobre y los compuestos de azufre (posiblemente poli-sulfuros) es muy notable y es debida a la descomposición de los poli-sulfuros por la acción del calor con la formación de azufre libre. Los resultados de muchas investigaciones han llegado a la conclusión de que el azufre libre no tiene únicamente actividad corrosiva como agente presente en los petróleos, porque en la ausencia de otros compuestos el combustible con 0.005 de gramo de azufre libre no es corrosivo.

HIDROGENO SULFURADO.—Se halla presente en los petróleos crudos de alto contenido de azufre y en sus destilados. La presencia del hidrógeno sulfurado en las gasolinas como en cualquier otro destilado es peligroso por su toxicidad. Otros inconvenientes de la presencia del hidrógeno sulfurado en las gasolinas son: la corrosión del equipo, el peligro de incendios por la fácil oxidación del sulfuro de fierro que se forma en la corrosión del equipo; y finalmente por la oxidación del mismo hidrógeno sulfurado con el oxígeno del aire produciendo agua y azufre libre.

SULFHIDRATOS DE ALKILO.—Los sulfhidratos de alkilo son más activos en la corroción que el hidrógeno sulfurado o el azufre libre, pero se encuentran presentes en menor cantidad.

Entre los compuestos del azufre que faltan enunciar se encuentran los sulfuros, y di-sulfuros que tienen poca acción corrosiva a la temperatura ordinaria aumentando al elevarse la temperatura.

Para determinar la cantidad total en por ciento de azufre tolerable en las gasolinas sin ser corrosivas se puede fijar un 0.46% de azufre en una gasolina muy corrosiva, con un 0.15% se puede decir que es ligeramente corrosiva (siendo apreciable) y las gasolinas que contienen un 0.04% son inofensivas. Anteriores investigaciones están conformes con las siguientes conclusiones: una gasolina con 0.16% de azufre es considerada como corrosiva. Con 0.11% de azufre tiene relativamente poco efecto en el equipo (es poco corrosiva) y un 0.06% de azufre es falto de corrosión.

El color y el olor desagradable que se encuentra en las gasolinas se debe a la presencia de varios compuestos de azufre. El mal olor es proporcionado por la presencia de los sufhidratos de alkilo.

Como se a visto en la anterior especificación y poniendo atención en los diversos compuestos de azufre, que en la acción de corrosión se necesita tener cuidado de que contenga una cantidad apreciable de los diversos compuestos de azufre como hidrógeno sulfurado, azufre libre, sulfhidrato de alkilo o cualquier otro compuesto de azufre que se puede descomponer a una temperatura moderada obteniéndose otras substancias como di-óxido y poli-sulfuros. Las gasolinas son muy raramente compradas cuando están contaminadas por hidrógeno sulfurado o sulfhidrato de alkilo.

Aparte de la acción de corrosión que tiene todos los compuestos de azufre, también dichos compuestos afectan el índice de octano de una gasolina cuando se encuentran en cantidades más o menos apreciables.

PRUEBAS CUALITATIVAS PARA INDICAR LA PRESENCIA DEL AZUFRE ELEMENTAL, ACIDO SULFHIDRICO Y DE LOS SULFHIDRATOS DE ALKILO

Antes de estudiar cuantitativamente cada compuesto de azufre presente en una gasolina hay que someter la muestra a un análisis cualitativo para determinar que compuesto de azufre se encuentra presente y con esto simplificar el análisis cuantitativo.

Hidrógeno sulfurado.—El hidrógeno sulfurado reacciona con las sales de cadmio formando un precipitado amarillo de sulfuro de cadmio.

Procedimiento.—10 cc. de la muestra son tratados con 2 cc. de solución ácida de sulfato de cadmio (10 gms. de sulfato de cadmio son disueltos con 100 cc. de agua destilada más 1 cc. de ácido sulfúrico concentrado) dejándose reposar por 10 minutos en un tubo de ensaye tapado. Si la muestra contiene 0.0005% de hidrógeno sulfurado (H_2S) por peso, la solución se tiñe de un amarillo ligero que no hay que pasar por alto. Si hay un 0.001% de H_2S entonces la solución toma un definido color amarillo. Si el H_2S que está presente en la muestra se encuentra en exceso, el color amarillo de la solución es más intenso y el precipitado de sulfato de cadmio es más visible.

Reacción que se efectúa:

$$H_2S + CdSO_4 = CdS + H_2SO_4$$

Sulphidratos de alkilo.—Si en la muestra que se ha determinado y eliminado el H_2S presente por el método indicado antes, se filtra y se trata con solución de plumbito de sodio da un color amarillo si están presentes los sulphidratos de alkilo, dependiendo la intensidad del color de la cantidad de sulphidratos de alkilo presente. Este método se explica con más extensión en la página No. 52

Azufre elemental.—A 10 cc. de la muestra en que se ha eliminado el H_2S se le añaden de 0.2 a 0.3. cc. de mercurio en un tubo de ensaye agitándolo por 10 minutos.

La presencia de azufre se indica por la formación de un precipitado negro de sulfuro de mercurio en suspensión, por un obscurecimiento en él ocasionado por dicho precipitado.

Si no se forma el precipitado y el mercurio conserva todo su aspecto normal, nos indica que el azufre libre no existe en la muestra.

La reacción que se efectúa si existe ezufre libre es:

$$S + Hg = HgS$$

METODO POTENCIOMETRICO

PROCEDIMIENTO CUANTITATIVO

SULFHIDRATOS DE ALKILO, HIDROGENO SULFURADO Y AZUFRE LIBRE

INTRODUCCION:— Tamele y Ryland descubrieron recientemente un método para la determinación de Sulfhidrato de alkilo, hidrógeno sulfurado y azufre libre, presentes aisladamente o mezclados.

El procedimiento es esencialmente una simple titulación potenciométrica con nitrato de plata, usando un electrodo de plata como indicador y es por esto aplicable a aceites coloridos o soluciones de hidrocarburos.

Se ha llegado a la conclusión de que el método de Tamele y Ryland es el más exacto y el más digno de confianza, para la determinación de Sulfhidrato de alkilo (R-SH), Hidrógeno sulfurado (H2 S), y azufre libre (S).

Tratándose de la determinación de azufre elemental, es éste el primer camino volumétrico marcadamente sensible y exacto.

DESCRIPCION DEL APARATO: El dispositivo consiste en una "Hemicelda" "Half-cell", de plata, en la cual se pone la muestra de aceite y se titula con solución alcohólica de nitrato de plata y una hemicelda de mercurio, la cual sirve como electrodo de referencia. Las hemiceldas están conectadas por medio de un puente de nitrato de potasio en agar.

La Hemicelda de mercurio se obtiene llenando una botella de boca ancha de 150 a 250 c.c. de capacidad con mercurio hasta la altura de una pulgada. El resto de la botella se llena parcialmente con una solución acuosa 0.I/N de acetato de sodio.

La celda de titulación consiste en un vaso angosto de 200 c.c. de capacidad sin labio, en el cual se pone la muestra de aceite y la solución alcohólica de acetato que sirve como electrolito de la celda. La varilla de plata tiene dos milímetros de diámetro aproximadamente y debe limpiarse después de cada titulación, siempre que se halla cubierto con una capa negra de sulfuro de plata. Se limpia convenientemente sumergiéndola en una solución acuosa de cianuro de potasio (KCN), lavándola con agua y secándola.

Los puentes se construyen conveniente, usando un tubo de vidrio de cerca de 5 mm. de diámetro interior. Se estrangulan ligeramente en la parte media del tubo en U, con el objeto de evitar el movimiento del relleno de agar. Antes de llenar los tubos, se calientan en una flama pequeña para evitar una solidificación prematura. El relleno del puente se prepara agregando 4 grs. de agar a 100 c.c. de agua hirviendo en la cual se han disuelto previamente cerca de 100 grs. de nitrato de potasio. Se filtra en caliente la mezcla a través de un paño de tejido abierto y enseguida se vierte en el tubo en U

caliente, en el cual forma una gelatina al enfriarse. Mientras los puentes de agar no están en uso deben sumergirse sus extremos en una solución acuosa de nitrato de potasio.

Se requiere un potenciómetro de una sensibilidad razonable para poder percibir diferencias de potencial de un milivolt. Se usa el potenciómetro Leeds Northrup portátil y un galvanómetro de Leeds and Northrup.

REACTIVOS.—La solución de nitrato de plata que se usa en la titulación es 0.01 N en alcohol isopropílico que puede contener hasta 10% de agua.

La solución 0.01 N se prepara por la dilución exacta de una solución N/10. El alcohol isopropílico debe estar exento de aldehidos y no reaccionar en el reactivo de Tollen.

Las soluciones de nitrato de plata en alcohol etílico son inestables.

ELECTROLITOS DE ACETATO DE SODIO:

1).—De una solución acuosa saturada con 300 grs. de acetato de sodio por litro, se toman 150 c.c. y se diluyen con alcohol etílico desnaturalizado hasta hacer 3.785 litros, con lo cual se obtiene una solución de acetato de sodio de 0.08 a 0.09 de normalidad.

2).—20 c. c. de solución acuosa saturada de acetato de sodio se diluyen hasta completar un litro con una mezcla de partes iguales de alcohol isopropílico y etílico. La normalidad de esta solución es de 0.04 a 0.05.

La solución número uno se usa cuando se titulan muestras pequeñas de alto contenido de sulfhidrato de alkilo (5 a 10 c.c. de aceite para 50 c.c. de solución de acetato de sodio), y la solución dos se usa para grandes muestras de aceite de relativamente bajo contenido de sulfhidrato de alkilo (25 c.c. de aceite y 25 c.c. de electrolito).

MANERA DE PROCEDER:—Con una pipeta se pone la muestra de aceite en la hemicelda de plata que contendrá la solución conveniente de acetato de sodio. La solución 0.01 N de nitrato de plata se agrega en pequeñas porciones usando una bureta, se agita después de cada adición y se anota la fuerza electromotriz después de cada adición.

Se calculan los valores de $\frac{\text{D. F. E. M.}}{\text{D-cc.}}$ y se anota el punto final en que éste valor llega al máximo.

Para ilustrar el cálculo se incluyen los datos de una titulación tipo:

c. c. de 0.01 N de $AgNO_3$ agregado	F.E.M.	$\frac{\text{D-F. E. M.}}{\text{D-c.c.}}$ 10
4.30	-0.350	
		1.25
4.50	-0.325	

		.....	1.50
4.60	.....-0.310		
		.....	10.5
4.70	.....-0.205		
		.....	21.0
4.80	.....-0.005		
		.....	4.5
4.90	.....-0.050		
		.....	2.5
5.00	.....-0.075		

El valor máximo de $\frac{\text{D-F. E. M.}}{\text{D — c.c.}}$ está comprendido en 4.70 c.c. y 4.80 c.c. y se toma como punto final 4.75 c.c.

DETERMINACION DE SULFHIDRATO DE ALKILO:—Se elimina el H_2S lavando la muestra con solución ácida de $CdSO_4$ (diez gramos de Cd SO_4 por 100 c.c. de agua un c.c. de H_2SO_4 2/N en seguida se titula la muestra lavada usando la solución 0.01 N de Ag NO 3. Se advierte la ausencia de azufre libre cuando la F. E. M. (Antes de haber agregado nitrato de plata) varía entre -0.40 y -0.50 volts. Cuando se encuentra azufre libre junto con Sulfhidrato de alkilo, la F.E.M. inicial variará entre -0.60 y -0.80 volts, y se obtendrán dos puntos finales que dependerán de las proporciones en que se hallen presentes el azufre y los sulfhidratos de alkilo. En cualquier caso el total de cm3. de solución de Ag NO 3 gastados para alcanzar el último punto final, es representantivo del contenido de sulfhidrato de alkilo, el que se calcula usando la siguiente expresión:

$$\% \text{ de S. en peso} = \frac{\text{c.c. Ag NO3 x normalidad x 32.06}}{\text{peso de la muestra x 10}}$$

A continuación se muestran curvas típicas de la titulación de sulfhidrato de alkilo con azufre elemental presente y sin él.

EXACTITUD DEL METODO:—En un reporte del Dr. L. Yabroff del 26 de diciembre de 1935, se establece que el % en peso de azufre que se obtiene por este método se aleja del valor verdadero en unos cuantos diezmilésimos.

HIDROGENO SULFURADO Y SULFHIDRATO DE ALKILO:—La muestra de aceite que contiene hidrógeno sulfurado debe titularse de la misma manera que los sulfhidratos de alkilo pero en este caso el potencial inicial es de cerca de -0.75 volts (varía entre -0.75 a -0.80 volts)-. Si la muestra de aceite contiene hidrígeno sulfurado y sulfhidrato de alkilo se encontrarán dos puntos finales el primero corresponde al hidrógeno sulfurado y el segundo al sulfhidrato de alkilo.

Por la naturaleza gaseosa del H_2S, la titulación requiere el enfriamiento previo de la muestra y que el vaso en donde se hace la titulación esté en hielo para que la solución de acetato de sodio esté

fría, además la titulación debe hacerse rápidamente con el mínimo de agitación.

Si la muestra de aceite contiene hidrógeno sulfurado y sulfhidrato de alkilo deben llevarse a cabo dos titulaciones. La primera se verifica con la muestra original con las precauciones necesarias para evitar pérdidas por volatilización de hidrógeno sulfurado. El punto final correspondiente al hidrógeno sulfurado, -0.55 volts se alcanza rápidamente, y solo se determina el punto final total que es -0.05 volts. La segunda titulación se realiza con muestra previamente lavada con solución ácida de sulfato de cadmio. Como en el caso anterior, solamente se toma el punto final total y esta segunda titulación nos da el contenido de sulfhidrato de alkilo. El hidrógeno sulfurado se obtiene por diferencia entre las dos titulaciones.

Para calcular el por ciento de azufre correspondiente a hidrógeno sulfurado, se usa la misma expresión que para el sulfhidrato de alkilo, pero substituyendo el 32.06 por 16.06, puesto que dos iones de plata reaccionan con un ion sulfuroso. Como al enfriar la muestra de aceite para evitar la pérdida de hidrógeno sulfurado, la densidad varía, es necesario corregir los volúmenes de la muestra a una misma temperatura para que sean comparables las dos titulaciones.

MEZCLAS:—Las mezclas desconocidas se analizan de la siguiente manera:

(1).—Se titula la muestra a 0° C con el mínimo de agitación y en el menor tiempo posible. Se toma únicamente el último punto final que se encuentra cerca de -0.05 volts. Resulta ventajoso efectuar primero una titulación rápida aproximada de una muestra y titular después cuidadosamente. El nitrato de plata gastado para alcanzar el último "punto final", corresponde al hidrógeno sulfurado y los sulfhidratos de alkilo.

(2).—Se lava la muestra original con 10 a 20% de su volúmen de solución ácida acuosa de sulfato de cadmio para eliminar el hidrógeno sulfurado y ya lavada, se titula a la temperatura ambiente. Se anota el potencial inicial y se determinan dos puntos finales.

Son cuatro los tipos de curvas que pueden encontrarse según la composición de la muestra original. Estas curvas se encuentran en las figuras respectivas y de aquí en adelante al referirnos a ellas las nombraremos tipos W, X, Y, Z.

TIPO W.—Cuando en la segunda titulación se obtiene solamente un solo punto final y el potencial inicial se encuentre entre -0.4 y -0.5 volts, la muestra no contiene azufre elemental. Si el mínimo de cc. de nitrato de plata necesarios para la primera titulación (antes de eliminar el H 2 S) se designa por **a** y por **b** el número de cc usados en la segunda titulación, tendremos que:

$$a = H_2S + R\text{-}SH$$
$$b = R\text{-}SH.$$
$$a - b = H_2S.$$

$$\text{Azufre de R-SH (\% en peso)} = \frac{b \times \text{normalidad } Ag\,NO_3 \times 32.06}{\text{peso muestra} \times 10.}$$

$$\text{Azufre de } H_2S \text{ (\% en peso)} = \frac{(a-b) \times \text{normalidad } Ag\,NO_3 \times 16.06}{\text{peso muestra} \times 10.}$$

TIPO X.—En este caso se obtienen dos puntos finales, los cuales indican la presencia de azufre libre. Usando igualmente:

a = cc. necesarios para la primera titulación

b = cc. necesarios para el último punto final de la segunda titulación (tipo X).

c = cc. necesarios para el primer punto final de la segunda titulación (tipo X).

tenemos que:

a-b = H_2S

a = H_2S + R-SH

b = R-SH. como en el tipo W.

y **c** = S

El contenido de H_2S y R-SH se calcula como en el tipo W.

$$\text{\% azufre elemental (por peso)} = \frac{c \times \text{normalidad } Ag\,NO_3 \times 32.06}{\text{peso de la muestra} \times 10}$$

TIPO Y.—En este caso se obtiene únicamente un punto final pero el potencial inicial es de -0.7 a -0.8 volts. Esto indica que hay más azufre libre que sulfhidratos de alkilo. En este caso como en el tipo W, se encuentra que:

a = H_2S + R-SH

b = R-SH

a-b = H_2S

El contenido de sulphidratos de alkilo y de hidrógeno sulfurado se calcula como se ilustró en el tipo W.

Para obtener el contenido de azufre libre en la muestra, debe hacerse una tercera titulación en presencia de un exceso de sulfhidrato de alkilo, para lo cual se agregan a la muestra que estará ya en el vaso, unas cuantas gotas de un sulfhidrato de alkilo puro o cinco cc. de una solución de sulfidrato de alkilo en alcohol o en algún hidrocarburo. Si no se obtienen dos puntos finales, quiere decir que fué insuficiente la cantidad de sulfhidrato de alkilo y que al repetir la titulación en una muestra debe agregarse mayor cantidad de sulfhidrato de alkilo. Si el sulfhidrato de alkilo agregado ha sido suficiente, se obtendrá una curva del tipo X.

TIPO Z.—Una curva de este tipo indica que no hay sulfhidrato

de alkilo, pero nada dice acerca de si hay o no azufre libre. Se repite la titulación en la muestra exenta de H 2 S con adición inicial de sulfhidrato de alkilo como en el tipo Y. Si la nueva curva obtenida es del tipo W. no hay azufre libre en el aceite original. Si la curva es del tipo X, si habrá azufre elemental en la muestra original y se calcula el contenido como se indicó para el tipo X. Si la curva es del tipo Y, habrá azufre elemental, pero los sulfhidratos de alkilo agregados, fueron suficientes. En este último caso debe repetirse la titulación agregando un exceso de sulfhidrato de alkilo hasta obtener una curva del tipo X.

AZUFRE ELEMENTAL EN AUSENCIA DEL HIDROGENO SULFURADO Y DE SULFHIDRATO DE ALKILO

En éste caso (aceite tratado con plumbito, doctor sweet oils), la titulación de la muestra original de una curva del tipo Z. Para obtener el contenido de azufre libre se procede de la misma manera indicada ya, para el tipo Z. Ejemplo El ejemplo que sigue aclara el método para hacer los cálculos:

Titulación 1: La muestra original a 0°C.—Titulación rápida.—Se tomó únicamente el punto final.

10 cc. de la muestra 9.53 cc. de AgNO3 0.01 N (**a** = 9.53 cc.)

Titulación 2: Muestra lavada con CdSO4.—Temperatura ambiente (20°C).

Se observan dos puntos finales (tipo X).—10 cc. de muestra.

1er. punto final 4.50 cc. de solución 0.01 N de AgNO3 (**c** = 4.50 cc.) Punto final total 7.30 cc. de solución 0.01 N AgNO3 (**b** = 7.30 cc.)

Antes de proceder al cálculo debemos corregir por las dos temperaturas, los pesos de muestras usadas. La densidad de la muestra de aceite es 0.737 a 20°C y 0.749 a 0°C. Por lo tanto (**a** = 9.53 cc.) debe multiplicarse por 0.737 / 0.749 para obtener un valor de **a** que sea comparable con los valores **b** y **c**. El valor de **a** resulta igual a 9.38 c.c.

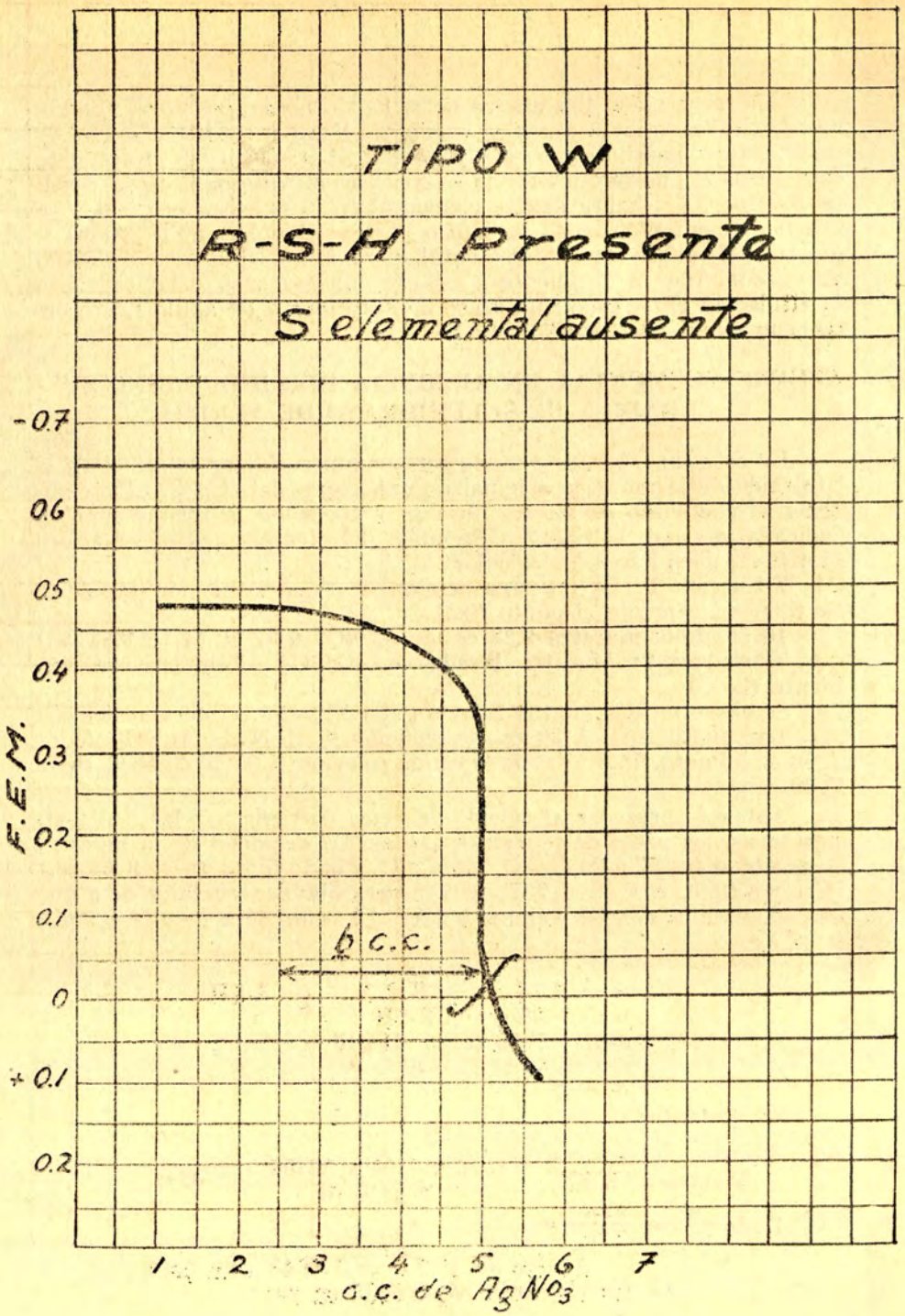
a = 9.38 cc. = H 2 S + R-SH
b = 7.30 cc. = R-SH
a-b = 2.08 cc. = H 2 S
c = 4.50 cc. = S

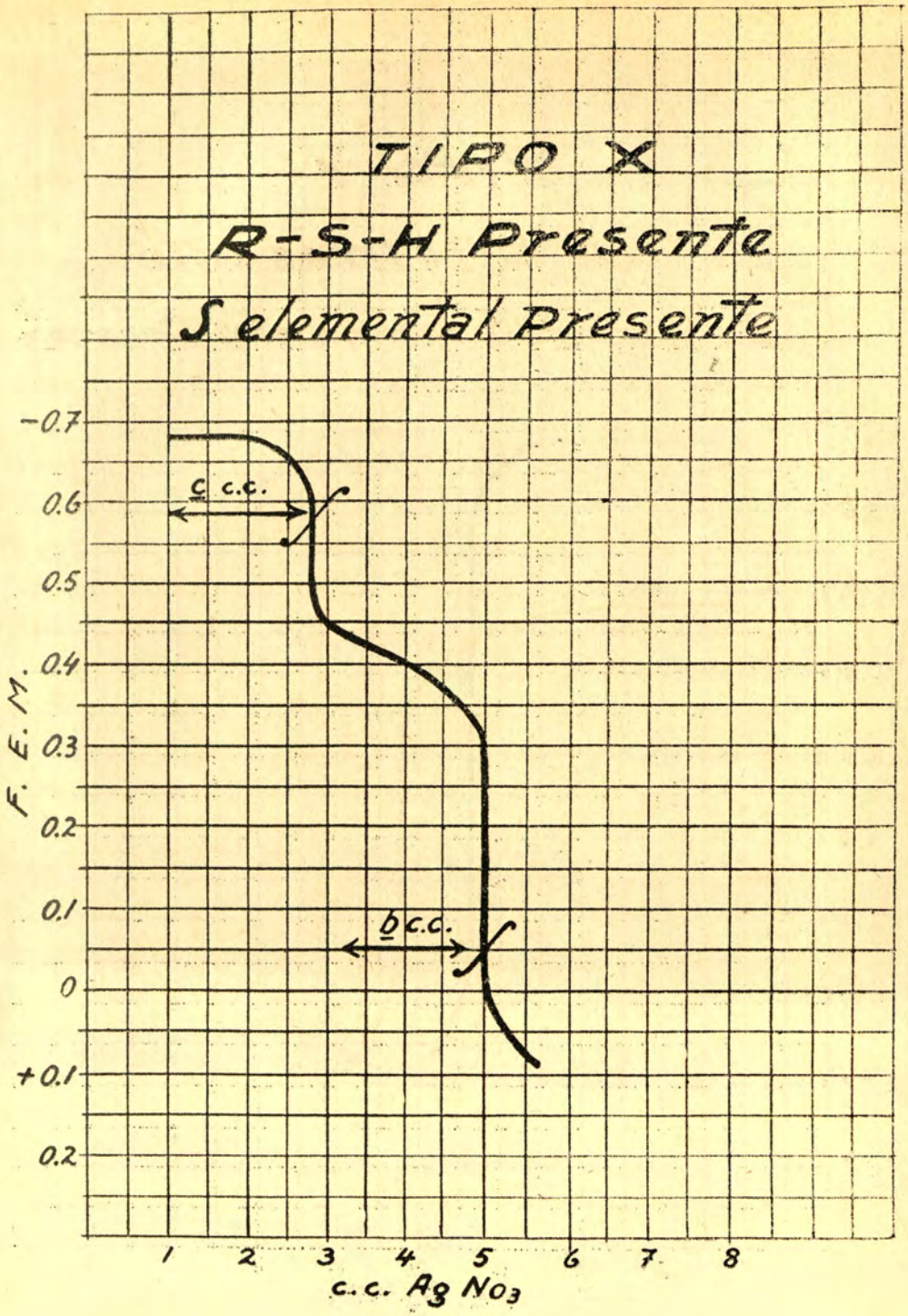
Por lo tanto:

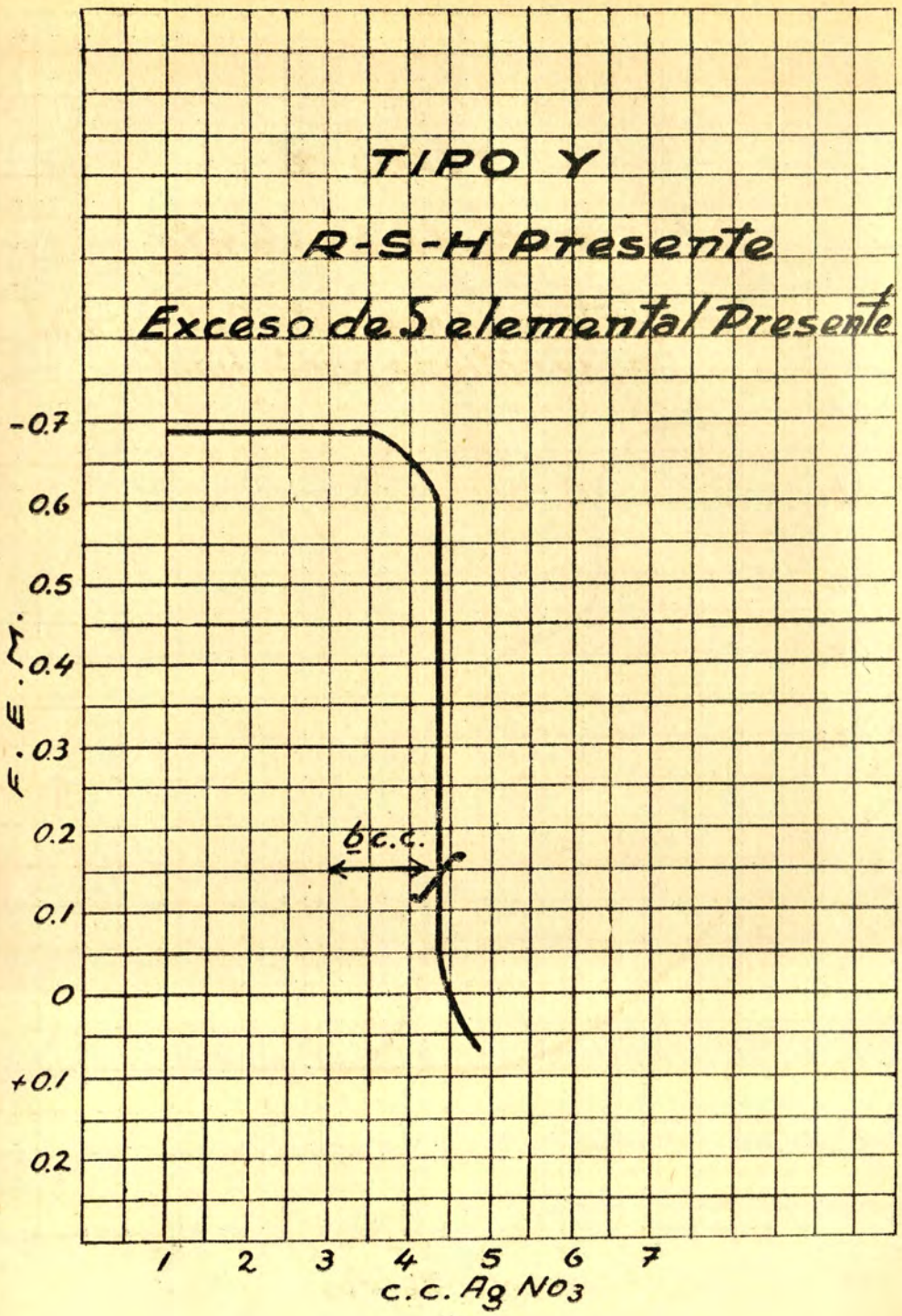
$$\text{Azufre de R-SH} = \frac{7.30 \times 0.01 \times 32.06}{7.37 \times 10} = 0.0318.$$

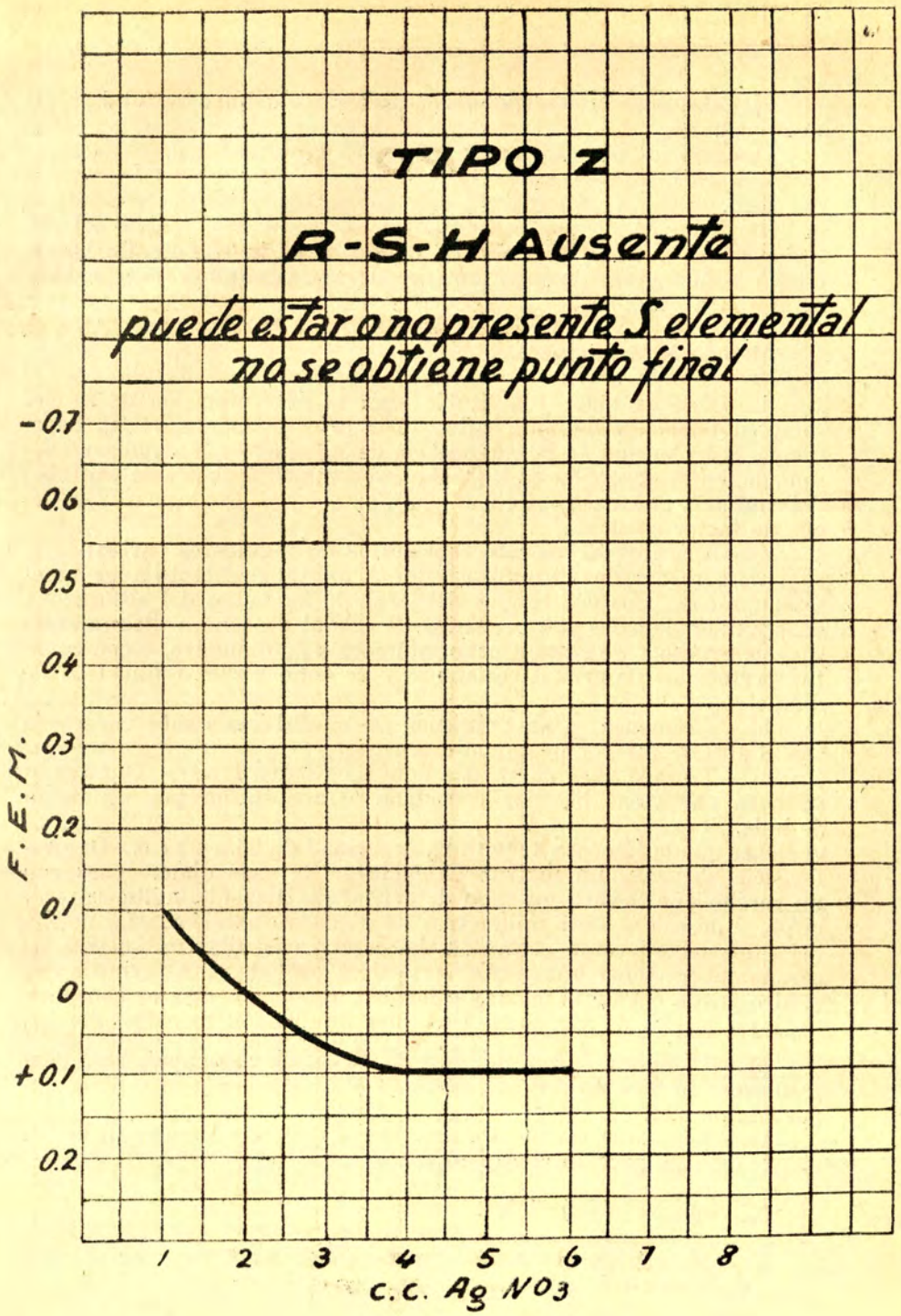
De la misma manera:

Azufre del H 2 S = 0.0045% en peso.
Azufre elemental = 0.0196 en peso


TIPO W
R-S-H Presente
S elemental ausente
-0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
+0.1
0.2
F.E.M.
b c.c.
1
2
3
4
5
6
7
c.c. de AgNO3


TIPO X
R-S-H Presente
S elemental Presente
-0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
+0.1
0.2
F. E. M.
c c.c.
b c.c.
1
2
3
4
5
6
7
8
c.c. Ag No3


TIPO Y
R-S-H Presente
Exceso de S elemental Presente
-0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
+0.1
0.2
F.E.M.
6 c.c.
1
2
3
4
5
6
7
c.c. Ag NO3


TIPO Z
R-S-H Ausente
puede estar o no presente S elemental
no se obtiene punto final
-0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
+0.1
0.2
F.E.M.
1
2
3
4
5
6
7
8
c.c. Ag NO3

Métodos para la determinación cualitativa del azufre total en las gasolinas.

Dos son los métodos empleados para la determinación del azufre total en las gasolinas.

Uno, el de la "Lámpara", método empleado particularmente a la determinación de azufre contenido en destilados ligeros del petróleo, como la gasolina, y el otro, método el de la "Bomba Calorimétrica", usado generalmente para productos pesados y excepcionalmente para gasolinas.

Método de la Lámpara.

1.—Este método es aplicable para la determinación de azufre total en todos los líquidos inflamables principalmente en las gasolinas. Está basado en la combustión del producto que debe ser examinado, en la absorción de los gases de combustión con una cantidad determinada de una solución de carbonato de sodio standard, es decir, de factor conocido.

2.—Aparato: El aparato consiste de las siguientes partes:

a).—Absorbedor: Un absorbedor de cristal resistente a los agentes químicos. Los dos tercios del largo de los tubos del absorbedor deberán ser llenados con pedacitos de cristal de ocho a diez milímetros de grueso y de cinco a ocho milímetros de diámetro, o con cuentas perforadas de cristal resistente y de ocho a diez milímetros de diámetro.

b).—Chimenea: Una chimenea de cristal resistente conectada con el absorbedor por un tapón de corcho.

c).—Trampa para partículas líquidas (Stray Trap).—Una trampa para partículas líquidas conectada al absorbedor por un tapón de hule.

veniente que la lámpara tenga una capacidad de 25 a 30 c.c. De preferencia se usará un matraz Erlenmeyer de esas dimensiones con un corcho que llevará un tubo de cristal de cuarenta milímetros de largo, y de seis a siete milímetros de diámetro exterior. La mecha del tubo deberá estar protegida del corcho casi diez milímetros, el corcho deberá tener una estría vertical en un lado para permitir que el aire pueda entrar al matraz a medida que la muestra se consume.

e).—Mecha de algodón.—Dos hilos de algodón torcidos, limpios

d).—Lámpara.—Una lámpara de 25 cc. de capacidad. Será con-
y nuevos, de diez a doce cm. de largo y de cinco a seis milígramos por cm. de hilo.

f).—Bomba de vacío.—De una bomba de vacío o mejor dicho, de una bomba de succión continua.

3.—Soluciones especiales:

a).—El método recomienda usar ácido clorhídrico; pero en el laboratorio se usa ácido sulfúrico y se usó este último.

Acido Clorhídrico.—Se prepara una solución del ácido clorhídrico en agua destilada, la que contendrá 2.275 grs. de ácido clorhídrico por litro, se debe comprobar cuidadosamente para mayor seguridad.

Acido Sulfúrico.—Se prepara una solución de ácido sulfúrico en agua destilada conteniendo 3.071 grs. de ácido sulfúrico por litro de agua. Se debe comprobar para más seguridad. Las soluciones de los ácidos resultan N/16.

b).—Carbonato de sodio.—Se disuelven 3.306 grs. de carbonato de sodio en un litro de agua destilada. Los 10 c.c. de ésta solución deberán neutralizar exactamente a 10 c.c. de la solución de ácido sulfúrico N/16 que ya tenemos.

c).—Anaranjado de Metilo.—Se disuelven 0.004 grs. de anaranjado de metilo en un litro de agua destilada.

4.—Procedimiento.

El azufre deberá determinarse como sigue:

a).—Primero se pasan dos hilos de la mecha de algodón nuevo a través del tubo de la mecha en una forma que no estén muy torcidos; pero sí paralelos al tubo de la mecha. Se ponen en la lámpara más o menos 15 c.c. de la muestra que va a ser examinada, se pesa la lámpara antes y después de haber puesto la muestra y por diferencia sabremos la cantidad de muestra con que trabajamos, tapándose luego con el corcho que tiene el tubo de la mecha. La mecha es saturada con la muestra y ajustada con unas tijeras a la punta del tubo en que se encuentra, finalmente se ajusta la altura de la flama. Se debe hacer una prueba en blanco al mismo tiempo y bajo las mismas condiciones. Se lava muy bien el absorbedor con agua destilada y se ponen en éste exactamente 10 c.c. de solución de carbonato de sodio con una pipeta bien calibrada diluyéndose la solución con agua destilada, unos 10 c.c. más o menos. Se debe lavar también la chimenea y la trampa para partículas líquidas, se secan y se conectan ambos al absorbedor. Se debe preparar el aparato para la determinción en blanco en la misma forma poniendo exactamente 10 c.c. de la solución de carbonato de sodio y 10 c.c. de agua destilada más o menos. Aplíquese suavemente el vacío a los absorbedores; prendiendo luego las lámparas, colocándolas después con cuidado en sus respectivas chimeneas de modo que la punta de cada mecha no se extienda más de 1 a 2 mm. sobre el borde. (Se debe usar una flama libre de azufre, como la flama de una lámpara de alcohol. Para prender las lamparitas, no deben usarse fósforos).

Se debe tener cuidado en ajustar la succión para que la flama sea estable en su altura (de 12 a 18 milímetros de altura y de 1 a 2 milímetros de ancho) y no produzca humo. La succión deberá ajustarse para que el aire pase por todos los absorbedores en la misma proporción. Se debe procurar que el cuarto esté libre de corrientes de aire. La muestra se da por terminada hasta que se consuma com-

pletamente y el tiempo que dura esta operación está en proporción directa con la cantidad de azufre que contenga la muestra analizada y al mismo tiempo con la cantidad de muestra con que se trabajó. Durante este tiempo la muestra deberá quemarse en la proporción de 2 a 2.5 grs. por hora.

b).—Ya que se han apagado las flamas se detiene la succión en los absorbedores, se pesa la lámpara inmediatamente, determinando por diferencia el peso de la muestra consumida. Se desconectan las trampas para partículas líquidas y se lavan así como las chimeneas con agua destilada, usando una pipeta con salida muy delicada, deben usarse unos 35 c.c. aproximadamente para lavar. Se titula cuidadosamente la solución total en el mismo absorbedor con ácido sulfúrico N/16 usando como indicador anaranjado de metilo hasta coloración amarillo tenue. Se debe de agitar cuidadosamente el contenido del absorbedor durante la titulación cuidando cuando el punto final se aproxima. Al llegar a este límite se debe pasar el líquido por medio de succión hasta los bulbos, después de cada adición de ácido, cuando aparezca una coloración rosa que determina el punto final.

Reacciones que se efectúan en este método.

$$S + O_2 \text{ (del aire)} = SO_2$$

$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3$$

$$Na_2CO_3 + H_2SO_3 = Na_2SO_3 + H_2CO_3$$

Cálculos: Fórmula para hacer los cálculos y determinar el por ciento de azufre presente en las gasolinas:

$$\%S = \frac{\text{cc. de } Na_2CO_3 - \text{cc. de } H_2SO \text{ gastado.}}{\text{peso de la muestra.}}$$

Nota:—Se usarán soluciones N/16 porque equivalen a un ... 0.0001% de S. Debe de estar conectado el aparato a un frasco con ácido sulfúrico para evitar la humedad, y otro con sosa cáustica para absorber el gas carbónico de la atmósfera.

Corrección:—Hay una variación de 0.002 a 0.006 de azufre al trabajar la muestra, el mismo operador y en el mismo laboratorio.

DETERMINACION DE AZUFRE EN LAS GASOLINAS POR EL METODO DE LA BOMBA CALORIMETRICA O BOMBA DE OXIGENO

Este método es aplicado en la determinación cuantitativa del azufre total, en combustibles que no se pueden quemar completamente en la mecha de una lámpara.

Aparatos.—El aparato consiste de las siguientes partes:

a).—Bomba de Oxígeno. De una bomba de oxígeno de una capacidad no menor de 300 c. c. y de un diseño o construcción tal que no ocurra escape a cualquier temperatura o presión. La superficie, debe de ser de un material que resista tanto física como químicamente al proceso o productos de combustión. Los empaques, material aislante, etc., deben de ser lo más resistentes posible a los agentes fí-

sicos y químicos, en caso de que no sea así, la reacción puede sufrir un aumento o disminución de azufre en el líquido contenido en la bomba.

b).—Cápsula. De una cápsula que puede ser de platino, u otro material apropiado, con una capacidad no menor de 2.5 c. c. ni mayor de 5 c.c. Usualmente es de níquel.

c).—Alambre fusible. Si la cápsula que se usa es de platino, el alambre fusible deberá ser de platino también, si es de cuarzo, el alambre fusible será de platino o fierro. Usualmente el alambre fusible es de fierro.

Soluciones que se requieren:

a).—El agua destilada y todos los reactivos deben de estar libres de azufre y para estar seguro de esto se hará una prueba en blanco y los datos obtenidos se usarán para la corrección de los resultados de la actual determinación.

b).—Cloruro de Bario ($BaCl_2$). La solución de cloruro de bario deberá contener 100 grs. de Ba. Cl 2-H_2O por litro.

Procedimiento.—Se pesan de 0.5 a 1 grs. del producto que ha de ser examinado, tomando toda clase de precauciones para evitar pérdidas, en casos de productos volátiles, no se pesará la muestra directamente en la cápsula, sino por medio de una pipeta especial llamada pipeta de Lunge, sabiendo por diferencia de peso la cantidad de muestra con que se trabaja; se pesa la pipeta llena de la gasolina que va a ser examinada, después se pone un poco de dicha gasolina en la cápsula y se vuelve a pesar la pipeta.

Antes de poner la muestra en la cápsula se coloca ésta en soporte de la bomba y se pone una cantidad conveniente de alambre de fusión que se sujeta a los polos teniendo precaución de que quede en contacto con la superficie del material que ha de ser examinado. En el interior de la bomba se pone una cantidad determinada de agua destilada, aproximadamente 10 c.c. y la bomba se cierra cuidadosamente, llenándose con oxígeno a una presión de 25 a 30 atmósferas.

La muestra se pone en ignición por medio de una corriente eléctrica de 6 a 12 voltios que pasa por los polos de la bomba durante un período de uno o dos segundos. Después de pasado el período de ignición se deja la bomba en reposo durante unos 15 minutos, este tiempo estará en un baño de hielo para enfriarla un poco, pues por la ignición se calienta mucho.

Después de transcurrido los 15 minutos se abre la válvula de seguridad de la bomba poco a poco de manera que la salida de los productos de la combustión sea lo más lento posible. Cuando se quiera mucha exactitud, los productos de la cobustión se hacen pasar a través de una solución de carbonato de sodio (Na_2CO_3) con el objeto de absorber los vapores ácidos, ésta solución se añade después al contenido de la bomba, pero el error que se puede obtener no tomando la precaución antes indicada es prácticamente despreciable.

Después que la bomba está libre de los productos de la combustión, se abre yse lava con agua destilada caliente, poniendo todas las aguas del lavado en vaso de precipitado; se debe poner una atención especial, en caso de usar una bomba en que se emplean anillos de plomo, de que la solución no tenga huellas de sulfato de plomo, para lo cual será conveniente agregar una pequeña cantidad de una solución de acetato de amonio.

Al contenido del vaso de precipitado se agregan 5 cc. de una solución saturada de agua de bromo, que tiene por objeto oxidar las huellas de substancias orgánicas, después se deja hervir un rato hasta desalojar el bromo presente en la solución. Si hay fierro presente se precipita con amoníaco y se filtra, lavando cuidadosamente primero el vaso y luego el filtro con agua destilada caliente. Al filtrado se le pone unas dos o tres gotas de anaranjado de metilo y se acidula ligeramente con ácido clorhídrico, se continúa hirviendo, adicionando más tarde 10 c.c. de cloruro de bario al 10%. El BaC12 tiene por objeto convertir a sulfato de bario el azufre presente. Esta última solución debe de agregarse gota a gota en la solución hirviente, de éste modo se obtiene un precipitado blanco granuloso de sulfato de bario, que se puede filtrar fácilmente. Una vez terminada la precipitación con BaC1 2 se concentra a pequeño volumen y se deja reposar durante seis horas cuando menos o se mantendrá caliente durante una hora en baño de vapor o en una plancha caliente, permaneciendo otra hora en reposo. Se filtra el sulfato de bario por un papel filtro de cenizas conocidas, lavando muy bien el precipitado con agua destilada fría hasta que las aguas de lavado no contengan cloruros, que se identifican por el nitrato de plata. Si al añadir nitrato de plata a las aguas de lavado dan un precipitado blanco es que aún existen presentes los cloruros y hay que seguir lavando hasta su eliminación completa.

Reacción:

$$HCl + AgNO_3 = AgCl + HNO_3$$

Si la precipitación se ha efectuado en una forma satisfactoria, se puede separar la mayor parte del líquido por decantación. Después de lavar bien el precipitado, se pasa el papel filtro con precipitado a una cápsula de cuarzo o de porcelana y se seca a baja temperatura para evaporar la humedad, se quema el papel y finalmente se calcina, hasta obtener un precipitado blanco de sulfato de bario.

Es necesario hacer una corrección en el peso del sulfato de bario encontrado, por las huellas de azufre que pudieran existir en el reactivo y es para ésto para lo que se debe hacer la prueba en blanco.

Reacciones que se efectúan con éste método:

$$2\,S + 3O_2 \text{ (puro y a presión)} = 2SO_3$$

$$2\,SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

$$H_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + 2\,HCL$$

Cálculos:

Factor de conversión del $BaSO_4$ a S = 0.1373

Fórmula:

$$\%S = \frac{\text{gramos de } BaSO_4 \times 13.738}{\text{Peso de la muestra examinada.}}$$

Precisión del método.—Los porcentajes de azufre obtenidos por el mismo operador y en el mismo aparato no deben de diferir más de 0.02 a 0.04% mientras que los porcentajes obtenidos por diferentes operadores y en diferentes laboratorios no deben diferir más de 0.02 a 0.08% como promedio de los porcentajes obtenidos.

IV.—CUADROS COMPARATIVOS DEL PORCENTAJE DE AZUFRE EN LAS DIFERENTES GASOLINAS CRUDAS Y EN LAS GASOLINAS REFINADAS PARA EL MERCADO INTERIOR DEL PAIS.

CUADRO No. 10

Determinación de Azufre en las Gasolinas por el "Método de la Lámpara"

Procedencia de la gasolina	Densidad a 20°C/4°C	% de azufre
1.—Poza Rica	0.721	0.050
2.—Poza Rica	0.736	0.080
3.—Naranjos	0.748	0.270
4.—Naranjos	0.759	0.370
5.—Pánuco	0.785	0.572
6.—Pánuco	0.761	0.620
7.—Naranjos	0.739	0.280
8.—Naranjos	0.747	0.360
9.—Naranjos	0.728	0.290
10.—Poza Rica	0.718	0.065
11.—Poza Rica	0.736	0.096
12.—Poza Rica	0.715	0.075
13.—Pánuco	0.781	0.910
14.—Pánuco	0.765	0.640
15.—Naranjos	0.741	0.300
16.—Poza Rica	0.731	0.072
17.—Poza Rica	0.705	0.067
18.—Naranjos	0.752	0.331
19.—Pánuco	0.765	0.525

CUADRO No. 11

Determinación de Azufre en las Gasolinas por el "Método de la Lámpara"

Procedencia de la gasolina	Densidad a 20°C/4°C	% de azufre
20.—Pánuco	0.789	0.913
21.—Poza Rica	0.709	0.060
22.—Pánuco	0.780	0.871
23.—Poza Rica	0.734	0.083
24.—Poza Rica	0.735	0.080
25.—Naranjos	0.740	0.250
26.—Pánuco	0.790	0.900
27.—Poza Rica	0.710	0.100
28.—Naranjos	0.739	0.250
29.—Naranjos	0.743	0.270
30.—Pánuco	0.773	0.770
31.—Pánuco	0.759	0.620
32.—Naranjos	0.738	0.257
33.—Naranjos	0.735	0.321
34.—Naranjos	0.751	0.330
35.—Pánuco	0.761	0.657
36.—Poza Rica	0.703	0.050
37.—Poza Rica	0.737	0.085
38.—Pánuco	0.775	0.868

CUADRO No. 12

Determinación de Azufre en las Gasolinas por el "Método de la Bomba de Oxígeno"

Procedencia de la gasolina	Densidad a 20°C/4°C	% de azufre
1.—Poza Rica	0.721	0.056
2.—Poza Rica	0.736	0.091
3.—Naranjos	0.748	0.279
4.—Naranjos	0.759	0.378
5.—Pánuco	0.785	0.582
6.—Pánuco	0.761	0.630
7.—Naranjos	0.739	0.312
8.—Naranjos	0.747	0.375
9.—Naranjos	0.728	0.298
10.—Poza Rica	0.718	0.073
11.—Poza Rica	0.736	0.102
12.—Poza Rica	0.715	0.081
13.—Pánuco	0.781	0.920

14.—Pánuco	0.765	0.660
15.—Naranjos	0.741	0.330
16.—Poza Rica	0.731	0.080
17.—Poza Rica	0.705	0.075
18.—Naranjos	0.752	0.336
19.—Pánuco	0.765	0.533

CUADRO No. 13

Determinación de Azufre en las Gasolinas por el "Método de la Bomba de Oxígeno"

Procedencia de la gasolina	Densidad a 20°C/4°C	% de azufre
20.—Pánuco	0.789	0.925
21.—Poza Rica	0.709	0.071
22.—Pánuco	0.780	0.880
23.—Poza Rica	0.734	0.100
24.—Poza Rica	0.735	0.088
25.—Naranjos	0.740	0.265
26.—Pánuco	0.790	0.913
27.—Poza Rica	0.710	0.113
28.—Naranjos	0.739	0.265
29.—Naranjos	0.743	0.279
30.—Pánuco	0.773	0.778
31.—Pánuco	0.759	0.628
32.—Naranjos	0.738	0.268
33.—Naranjos	0.735	0.325
34.—Naranjos	0.751	0.342
35.—Pánuco	0.761	0.670
36.—Poza Rica	0.703	0.062
37.—Poza Rica	0.736	0.098
38.—Pánuco	0.775	0.870

CUADRO No. 14

Determinación de azufre por el "Método de la Lámpara" en las diferentes clases de gasolinas obtenidas de un "Crudo de Poza Rica"

Clase de gasolina	Densidad a 20°C/4°C	Azufre en porciento
Gasolina desintegrada	0.716	0.067
Gasolina tratada	0.731	0.045
Gasolina sin tratar	0.726	0.106

Gasolina destilada "Torre J"	0.705	0.064
Gasolina de la planta Dubbs	0.720	0.043
Gasolina de reflujo "Torre D"	0.735	0.055
Gasolina planta Gyro	0.712	0.045
Gasolina reformada media	0.798	0.086
Gasolina ligera desintegrada	0.710	0.047
Gasolina pesada desintegrada	0.772	0.175
Gasolina pesada reformada	0.762	0.050
(1) Gasolina pesada sintética	0.735	0.030
Gasolina del separador	0.686	0.035

(1) En la Refinería recibe el nombre de "Gasolina Sintética" la gasolina obtenida del sintoleo.

CUADRO No. 15.

Determinación de azufre en la gasolina "Doméstica" (1) Por el "Método de la Lámpara".

Densidad a 20°C/4°C.	% de azufre.
0.721	0.0589
0.719	0.0591
0.711	0.0644
0.717	0.0599
0.712	0.0645
0.717	0.0573
0.711	0.0656
0.725	0.0937
0.712	0.0693
0.712	0.0588
0.712	0.0562
0.711	0.0467
0.711	0.0560
0.711	0.0508
0.715	0.0729
0.712	0.0539
0.713	0.0454
0.714	0.0693
0.712	0.0729

(1) La gasolina tratada para el mercado interior del país recibe el nombre de "gasolina doméstica".

Como se puede ver de los resultados del cuadro No. 15, la gasolina doméstica tiene un % de azufre entre 0.05 y 0.07.

(11)	0.732	0.0407
(11)	0.730	0.0410
(111)	0.735	0.030

(11) No es gasolina doméstica sino que es la gasolina que se utiliza para formar el sintoleo. El sintoleo es una mezcla de crudos de Poza Rica, Naranjos y Pánuco. (Los más frecuentemente usados para obtener el sintoleo son crudos de Poza Rica y de Pánuco) con gasolinas de alto índice de octano (un índice de octano de 76 más o menos), además algunas veces también se mezcla aceite combustible. Hay muchas maneras de obtener sintoleo. El objeto del sintoleo es que al destilarlo obtenga gasolina de buena calidad y substiuir así el tetra-cloruro de plomo.

(111) Gasolina obtenida del sintoleo.

CUADRO No. 16.

Determinación de azufre en las gasolinas obtenidas de la Planta de Polimerización. Por el "Método de la Lámpara".

PRODUCTO	Densidad a 20°C/4°C.	% de azufre
Gasolina Polimerizada. Lavada con sosa	0.739	1.244
Gasolina Polimerizada. Sin Lavar con sosa	0.749	2.054
Gasolina Polimerizada. Sin sulfhidrato de alkilo (1) A alta presión	——	1.400

(1) La gasolina Polimerizada sin sulfhidratos de alkilo es cuando dicha gasolina fué tratada por la solución de plumbito de sodio como se indicó en la página No. 52

La planta de polimerización se está instalando y por esto que no fué posible hacer un estudio más detenido en la gasolina que de ella se obtiene.

CUADRO No. 17.

Propiedades de las Gasolinas Domésticas.

Peso Específico a 20°C/4°C	(1a/36)	0.719
Olor	(51/36)	Comercial
Color I.P.T.	(5a/36)	I.A.B.
Color Saybolt (A.S.T.M.D.156-34-T)		30
Destilación	(4/36)	
Punto Inicial de Ebullición	°C	38

10% a	°C	61
20% „	°C	73
30% „	°C	84
40% „	°C	94
50% „	°C	105
60% „	°C	118
70% „	°C	134
80% „	°C	157
90% „	°C	177
a 70°C	%	17.5
„ 75°C	%	22
„ 100°C	%	46
„ 125°C	%	64
„ 140°C	%	73
„ 150°C	%	77
„ 175°C	%	88
Punto Final de Ebullición	°C	200
Recuperado	%	97
Residuo	%	1
Pérdida por Destilación	%	2
Correción por Temperatura	°C	28

Azufre	(11a/36)	0.07
Prueba de Mercaptanos	(10/36)	Negat
Goma de Cápsula de Vidrio	(23a/36) Mgs.	1.0
Prueba de Corroción (lámina de Cobre) 3 horas a 50°C	(24/36)	Aceptable.
Presión de Vapor (Reid) Lbs/P2 = a 37.8°C	(58/36)	6.4
Reacción	(2/36)	Neutra
Número de Octano		58.6

V.—TRATAMIENTO QUIMICO DE LAS GASOLINAS

Una gasolina puede someterse a varios tratamientos químicos dependiendo en cada caso de las propiedades tanto físicas como químicas de la gasolina con que se trabaja. En el presente trabajo se considerará únicamente el efecto por la mayoría de los casos bajo el punto de vista del azufre y de las transformaciones que experimenta con cada tratamiento.

Tratamiento con ácido sulfúrico.

Cada 100 c. c. de la solución se agitan fuertemente por tres minutos con 3.3 c.c. de ácido sulfúrico de 95% en un embudo de separación. Después del asentamiento el lodo ácido es extraído lo más que se pueda, 49 c.c. de la muestra así tratada se llevan a otro embudo y 3.3 c. c. de ácido sulfúrico nuevo se le agregan. La mezcla, es otra vez agitada por tres minutos y se deja reposar, el ácido se separa y la gasolina se cambia a otro embudo limpio.

Cada porción se lava con agua lo mejor posible y se seca por filtración a través de filtro seco y se le determina azufre. En la práctica se observó que los compuestos de azufre disminuyen en el segundo tratamiento más que en el primero, sin embargo en algunos casos el azufre aumenta después del segundo tratamiento. Es de creerse que o los análisis sean erróneos o que alguna sulfanación ocurra en el solvente o los compuestos del azufre. Sin embargo, es posible distinguir estos resultados.

Los sulfuros se pueden separar fácilmente y más aún si son de bajo peso molecular o secundarios.

Los sulfuros no saturados son también fáciles de aislar; pero el sulfuro de bencilo no se aisla completamente y el sulfuro de fenilo es poco afectado.

Los disulfuros no son aislados fácilmente, sin embargo el disulfuro de etilo se puede aislar en alguna extensión, el disulfuro de iso-amilo prácticamente no es afectado, y los tiofenos son fácilmente aislados.

Aparentemente en este caso y en la mayor parte de los sulfuros la acción del ácido es puramente de solvente y en su apoyo los sulfûros de alkilo y los tiofenos se encuentra que son fácilmente solubles, en ácido sulfúrico concentrado (soluble en uno o dos volúmenes de ácido o completamente misible). Mientras que los disulfuros y los sulfuros de fenilo lo son mucho menos.

El sulfuro de tetra-metil-etilo es completamente separado. Con estos compuestos probablemente una acción de disociación puede también ocurrir, pero hay polimerizaciones por la fuerza del ácido y la capa de ácido se presenta blanquecina, entonces parte de los polímeros son reedisueltos por la gasolina.

Tratamiento con cloruro de aluminio.

100 c.c. de la muestra son reflujados con un gramo de cloruro de aluminio durante 3 o 4 horas. La temperatura de reflujo del líquido es de 99 a 100° C. Después de haber transcurrido el tiempo necesario se separan 50 c.c. y se lavan, se secan y se analizan por azufre.

El resto de la solución es destilada en el mismo frasco en una columna corta de fraccionamiento, el destilado es lavado, secado y analizado. Se observó que el sulfuro de alkilo y el sulfuro de bencino reaccionan completamente con el cloruro de aluminio en el simple reflujo.

Los otros componentes reaccionan en varios grados. El sulfuro de etilo es poco afectado. Con la destilación, la mayor parte de los compuestos reaccionan después con el cloruro de aluminio, probablemente a causa de la alta temperatura.

Estos compuestos después de la destilación dan las resultantes que se complican debido a los factores.

1o.—Algunos de los compuestos de azufre tienen una temperatura de ebullición más alta que la de la gasolina y ésta no se volatiliza toda en la destilación.

2o.—Si el cloruro de aluminio forma un complejo con un compuesto, total o parcialmente, la aleja de su solución y la resultante es a su vez descompuesta por la alta temperatura final de la destilación.

3o.—El sulfuro de etilo es enteramente descompuesto dando hidrógeno sulfurado y sulfhidrato de alkilo, comparativamente poco del primero y grandes cantidades del último. Después de la destilación casi todo el azufre remanente es aislado por el plumbito, dando un precipitado amarillo únicamente (sin hidrógeno sulfurado). Los tiofenos son afectados en el mismo grado y la misma cantidad de azufre es aislada.

A causa de la gran volatilidad del sulfuro de tetra-metil-etileno no fué tratado con cloruro de aluminio. Es de notar que la gran cantidad de cloruro de aluminio usada es relativamente limitada, con relación al efecto comparativo que se observa en los diferentes com-

puestos. Descompone todos los compuestos anteriores de una manera total.

Tratamiento Silica-Gel.

100 c.c. de cada solución son agitados con 20 gramos de Gel durante dos horas, después de dicho tiempo la solución se analiza. De todos los compuestos de azufre los tiofenos son los que tienen mayor rendimiento.

Pruebas Habituales para el Control de Laboratorio

Prueba del Plumbito de Sodio.

Introducción.—Desde hace mucho tiempo se practica este método, usado en la investigación de sulfhidratos de alkilo en las gasolinas y derivados similares, determinando con verdadero acierto su presencia por medio de una solución acuosa de hidróxido y plumbito de sodio, usualmente llamada "Solución Doctor" y tiene por objeto eliminar el olor que proviene de los sulfhidratos de alkilo y al mismo tiempo quitar lo corrosivo a estos destilados. al tratarlos por dicha solución.

Solución de Plumbito de Sodio.—La solución debe prepararse de la siguiente manera: Se disuelven aproximadamente 125 gramos de sosa cáustica en un litro de agua destilada, añadiendo más tarde de 60 a 70 gramos de litargirio y se agita vigorosamente durante 15 a 30 minutos, dejando reposar y agitando de tiempo en tiempo, durante un día cuando menos. El exceso de litargirio se deja decantar y se separa el líquido claro. Hay que tener la precaución de dejar la solución en una botella provista de un tapón de hule que cierre bien.

La solución de plumbito resulta de la combinación del litargirio con la sosa cáustica formando plumbito de sodio como lo expresa la reacción:

$$2Na + PbO = Na_2PbO_2 + H_2O$$

La solución de litargirio en hidróxido de sodio depende de la concentración de éste y de la temperatura.

Solubilidad del Litargirio en Solución de Hidróxido de Sodio

Hidróxido de sodio %	4	7.9	19.9
Litargirio gr/lt 18°C	12.5	22.5	51.7
Litargirio gr/lt 4°C	18	31.9	

Con la solución de plumbito de sodio se efectúa una reacción química entre los sulfhidratos de alkilo y el azufre elemental, teniendo por resultado que los sulfhidratos de alkilo son convertidos princi-

palmente en súlfuros, disúlfuros, trisúlfuros y poli-súlfuros como está expresado adelante en reacción (1).

La solución puede también prepararse añadiendo a una solución filtrada de 25 gms. de cristales de acetato de plomo en 200 c.c. de agua, una solución de 60 gms. de sosa cáustica en 100 c.c. de agua. Calentando esta mezcla en baño María por 30 minutos y diluyendo a un litro.

MODO DE VERIFICAR LA PRUEBA

Dos volúmenes (16 c.c.) de la muestra por analizar se mezclan con un volúmen (8 c.c.) de la solución de plumbito de sodio y se agitan vigorosamente en tubo de ensaye de 25 cc. de capacidad más o menos, por espacio de 15 segundos, añadiendo después una pequeña cantidad de azufre flor, esta mezcla es nuevamente agitada por 15 segundos y se deja reposar. La cantidad de azufre usada debe ser solamente suficiente para cubrir la superficie de separación de las dos capas.

INTERPRETACION DE LA PRUEBA

Después de agitar vigorosamente, añadir polvo de azufre y agitar la mezcla de nuevo, si la muestra continua incolora, o bien conserva su color amarillo la capa de azufre, que es notable, esa muestra se considera como "dulce" y la prueba se dice que es "negativa"; si el color de la solución y de la capa de azufre se altera pasando a café rojizo o rojo anaranjado, se dice que la muestra es "amarga" y la prueba se dice que es "positiva".

Cuando la alteración del color del azufre es ligera, la prueba es "ligeramente positiva".

Si hay mucho Hidrógeno sulfurado en la muestra, se formará un precipitado negro inmediatamente al mezclar la solución de plumbito de sodio, que generalmente enmascara el precipitado de sulhidrato de alkilo.

Si los sulfhidratos de alkilo están presentes, con poco o nada de hidrógeno sulfurado, se forma un precipitado de color amarillo casi naranja que empieza a obscurecerse rápidamente después de añadir el azufre, quedando finalmente de color negro.

Las reacciones que se efectúan son las siguientes:

$$(1)\qquad \begin{matrix} R{-}SH \\ R{-}SH \end{matrix} + Pb\begin{matrix} O{-}Na \\ O{-}Na \end{matrix} = \begin{matrix} R{-}S \\ R{-}S \end{matrix}\!\!>Pb + 2NaOH$$

El mercapturo de plomo se forma en exceso de solución de plumbito.

$$(2)\qquad \begin{matrix} R{-}S \\ R{-}S \end{matrix}\!\!>Pb + S = \begin{matrix} R{-}S \\ R{-}S \end{matrix}\!\!> + PbS$$

En el caso de encontrarse presente el hidrógeno sulfurado en la muestra, al añadirse la solución de plumbito de sodio reacciona formando súlfuro de plomo negro. La reacción se efectúa como sigue:

$$Pb\begin{matrix} O—Na \\ O—Na \end{matrix} + H_2S = PbS + 2NaOH$$

En caso de tener derivado como Kerosina el mercapturo de plomo es suficientemente soluble con un color amarillo o anaranjado, tendiéndose a formar instantáneamente un precipitado con la solución de plumbito de sodio.

Si hay presentes peróxidos se formará un precipitado café, que no debe confundirse con el que produce los sulfhidratos de alkilo. Si se sospecha la presencia de peróxidos, se tratará previamente la muestra de la siguiente manera: 50 c.c. de la muestra se tratan con 20 c.c. de ácido acético concentrado 10 c.c. de solución al 10% de cloruro de potasio, agitando por 10 minutos para destruir los peróxidos.

PRUEBA DE OXIDADOS EXISTENTE

En general:

Es importante observar precauciones especiales cuando se toma una muestra como sigue:

1a.—La muestra se tomará en una botella con tapón de cristal esmerilado.

2a.—La botella deberá llenarse hasta el cuello.

3a.—La muestra deberá conservarse en lugar fresco hasta la hora de la prueba.

La determinación de oxidados deberá efectuarse tan pronto como sea posible, e inmediatamente después de abierta la botella.

APARATOS

Cápsulas:—Las cápsulas serán de forma hemisférica y hechas de cristal de apropiada resistencia tal como el Jena, Pyrex, etc. Cápsula (a).—Para la muestra de 25 c.c. será aproximadamente de 6 c.c. de diámetro, 3 c.c. de altura y pesará 12 grms. más o menos. Cápsula (b).—Para la muestra de 50 c.c. será aproximadamente de 9 c.c. de diámetro 5 c.c. de altura y pesará más o menos 30 grs.

Baño calentado a vapor.—Los agujeros para sentar la cápsula serán de tal tamaño que la cápsula pueda entrar hasta 10 milímetros del borde. Sobre el centro de cada agujero habrá un tubo de aire a una distancia de 4 cms. de la superficie de la muestra al comenzar la prueba. El baño deberá protegerse de otras corrientes por medio de una cubierta.

Salida del aire.—El agujero en la salida de aire tendrá 16 mm. de diámetro (1/16") y la presión del aire filtrado antes de la salida

deberá mantenerse a 1 cm. del agua en caso de la cápsula (a) y a 2 cm. del agua en el caso de la cápsula (b).

Método:—La cápsula deberá limpiarse sumergiéndola en ácido sulfúrico concentrado, cuando menos por una hora y después deberá ser lavada con agua destilada, luego con acetona y finalmente puesta a secar en una estufa adecuada (150° a 155° C más o menos) durante 20 minutos.

De aquí en adelante deberá ser manejada con tenazas metálicas. Cuando se necesite ya para la prueba deberá sacarse de la estufa, ponerse a secar en lugar seguro contra el polvo por 15 o 20 minutos y después de esto se pesará a una exactitud más o menos de 0.1 mgm. del peso, debiendo hacerse contra una tara consistente en una cápsula similar que ha sido sometida exactamente al mismo tratamiento (omitiendo la muestra) al mismo tiempo que la cápsula para la prueba. La misma cápsula podrá usarse como tara para varias cápsulas de prueba (no más de seis) siempre que todas ellas hayan sido calentadas por el mismo tiempo. Severa atención deberá darse a estos detalles para pesar y obtener la exactitud necesaria en caso de bajo contenido de oxidados.

La cápsula deberá colocarse entonces en el baño de vapor con la salida de aire en operación y 25 c.c. de la muestra que va a probarse. Esta y su contenido permanecerán en el baño de vapor por una hora y más si así se requiere, hasta lograr evaporación completa. La cápsula se retira entonces y después de secarse por fuera con sumo cuidado, se mantendrá por una hora en la estufa que deberá estar a una temperatura de 150° a 155° C. y mantenerse constante durante ese tiempo. La cápsula deberá dejarse enfriar por 15 a 20 mm. en un lugar a prueba de polvo y después se pesará a una exactitud más o menos de 0.1 mgm. como se describió antes.

Si el peso de oxidantes que se obtiene es menor de 5 mgs. la prueba deberá repetirse usando la cápsula (b) y 50 c.c. de muestra.

Deberá tenerse cuidado de que no se condense agua en la salida del aire y en caso de que le caiga agua a la muestra bajo prueba, ésta deberá repetirse.

RESULTADOS:—El contenido de oxidantes deberá calcularse y expresarse como miligramos de goma por 100 c.c. de gasolina. (mgms/100 c.c.)

EXACTITUD:—Con el cuidado y la atención propia a los detalles, las determinaciones hechas en el mismo laboratorio no deben diferir en más de 10%.

En caso de que esta exactitud no se obtenga debido a inestabilidad de la muestra, mayor número de pruebas deberán llevarse a cabo y optar por el promedio de las determinaciones.

PRUEBA DE CORROCION

1).—La prueba tiene por objeto descubrir la presencia de azufre libre y sus compuestos corrosivos en la gasolina.

2).—En un tubo de ensaye se introduce una lámina delgada de cobre electrolítico bien pulida y aproximadamente de media pulgada de ancho por tres pulgadas de largo. La gasolina que va a ser examinada se pone en el tubo de ensaye hasta que la lámina de cobre quede totalmente sumergida. El tubo de ensaye debe luego cerrarse ligeramente con un tapón de corcho y colocarse en un baño a 50° C. Después de tres horas se retira de la gasolina la lámina.

3).—La oxidación o cambio de coloración de la lámina de cobre después de tres horas de contacto con la gasolina, indica la presencia de azufre o compuestos de azufre corrosivos.

4.—Cuando la decoloración de la lámina de cobre que ha estado en contacto con la gasolina es insignificante en comparación con el de la lámina nueva, la gasolina, soporta o "pasa" la prueba de corrosión: (no es corrosiva la muestra).

5).—Cuando la decoloración de la lámina de cobre que ha estado en contacto con la gasolina es perceptible, la gasolina no resiste o "no pasa" la prueba (es corrosiva la muestra).

El grado de decoloración de la lámina debe indicarse como "poco manchada", "manchada" o "muy manchada".

Los productos de petróleo que frecuentemente son usados en contacto con metales deberán ser sometidos a una prueba de corrosión apropiada, que es la ya mencionada.

Muchas son las substancias corrosivas presentes en la gasolina, pero es el azufre libre el que tiene más rápida acción sobre el Cu. Es también evidente que cuando el derivado no se encuentra bien refinado contenga ácidos libres (principalmente H_2SO_4) como substancia corrosiva.

La gasolina sin tratar, tanto de Poza Rica, como de Naranjos y de Pánuco siempre indican "muy manchada" o "no pasa" en la prueba de corrosión.

Reacciones que se efectúan en la prueba de corrosión:

$$S + Cu = Cu\,S.$$

Los sulfhidratos de alkilo no son corrosivos al Cu, tampoco al Hg metálico, pero, si el azufre elemental está presente, esto se identifica por las reacciones antes indicadas. En el cuanteo de azufre elemental una cantidad de 150 milígramos por litro no es corrosivo al cobre, esta misma cantidad a 122° F (50°C) si es fuertemente corrosiva. El S elemental reacciona con el Hg metálico en todas condiciones.

Indice de Bromo

(8 / 36).

La determinación tiene por objeto fijar la cantidad de hidrocarburos no saturados en los derivados, expresándose ésta, en térmi-

nos de por ciento en peso del bromo, fijado en las ligaduras no saturadas de los hidrocarburos. Se aplica una corrección para el bromo consumido en reacciones de substitución.

Reactivos:

1).—Una solución 0.33N de bromo en tetracloruro de carbono puro. El solvente debe secarse perfectamente con cloruro de calcio, antes de usarse. La solución debe conservarse en un frasco de vidrio obscuro, provisto de una pipeta automática
No debe usarse un frasco de vidrio claro, es indispensable proteger la solución de la acción de la luz. Debe guardarse el frasco en la obscuridad, cuando no se utilice. Durante el tiempo de la determinación, la solución debe de conectarse con una torre que contenga cloruro de calcio con el objeto de evitar que se contamine de la humedad de la atmósfera.

2).—Una solución acuosa de KI al 10% en peso.

3).—Una solución acuosa de KI03 al 2% en peso.

4).—Una solución N/10 de Na2S2O3.

MANIPULACION:

Se toman más o menos 0.2 gms. de la muestra, pesándose con una exactitud de 0.001 gms.

Si el valor de bromo es más de 60. (por ejemplo, en el caso de productos desintegrados "craqueados"), deberá reducirse la cantidad de muestra a 0.1 gms.

Las substancias volátiles se pesan en pequeños tubos de ensaye bien tapados.

Para determinaciones de rutina basta con medir la muestra (caso de gasolina y kerosinas) por medio de una pipeta especial, calibrada con exactitud, tomándose aproximadamente 0.3 cc. y calculándose después el peso, multiplicando el volumen de muestra tomado, por su gravedad, teniendo en cuenta la temperatura de la muestra en el momento de ser medida. Si el valor de bromo es mayor de 60, debe diluirse la muestra con un volumen igual de un material cuyo índice de bromo sea nulo.

Se enfría en hielo la "botella de reacción", que es un frasco de unos 500 c.c. de capacidad, provisto de un tapón al cual se adapta un embudo que tiene llave.

La botella de reacción debe permanecer en el hielo hasta el momento en que se haga la titulación.

Se vierte dentro de la botella, un volumen medio (10-15 c.c.) de la solución 0.33N de bromo, utilizando para este objeto la pipeta automática.

Una vez fría la solución de bromo, se agrega la muestra y se deja reaccionar agitando durante dos minutos. Se agregan, a través del embudo, 20 c.c. de la solución de KI, se lava éste con agua desti-

lada, y se agita, vigorosamente la botella. Se titula rápidamente con la solución valorada de $Na_2S_2O_3$ usando engrudo de almidón como indicador.

Inmediatamente después, se agregan 5 c.c. de la solución de KIO_3 con lo cual reaparecerá la coloración azul y se vuelve a titular rápidamente hasta decoloración.

Simultáneamente se lleva a cabo una determinación testigo, usando la misma cantidad de solución de bromo, pero omitiendo agregar la muestra. En este caso, la segunda titulación no debe requerir más que una cantidad despreciable de tiosulfato (una o dos gotas), esto es, si la solución de bromo está lo suficientemente exenta de ácido.

Cálculos: Sean:

a.—Número de c.c. de $Na_2S_2O_3$ gastados en la titulación testigo (después de agregar al KI).

b).—Número de c.c. de $Na_2S_2O_3$ usados en la titulación propiamente dicha (después de agregar el KI).

c.—Número de c.c. de $Na_2S_2O_3$ gastados después de agregar el KIO_3.

N.—Normalidad de la solución de $Na_2S_2O_3$.

W.—Peso de la muestra en gramos.

Entonces tendremos:

$$\text{Indice de bromo} = \frac{(a\text{-}b\text{-}2c.) \times 8.0 \times N}{W.}$$

Las siguientes precauciones deberán observarse al llevar a cabo la determinación:

1).—La solución de bromo deberá estar prácticamente exenta de HBr, demostrándose ésto, por la titulación en el testigo. Si se gastan más de 0.1 c.c. en la segunda titulación de la determinación testigo, deberá desecharse la solución.

2).—Después de agregar el KI, deberá agitarse vigorosamente todo antes de titular, de lo contrario se titulará Br, en vez de I y se formará ácido.

3).—La titulación debe hacerse lo más rápidamente posible.

Bibliografía

The examination of Petroleum.—Hamor and Padgett.
Analitical Chemistry (Cualitativo y Cuantitativo).—Treadwell Hall.
Chemistry of Petroleum Derivatives.—C. Ellis.
Tratado de Química Orgánica.—M. García Junco.
Institution of Petroleum Techonologists Standard Methods for Testing Petroleum and its Products.
Chemistry Refining of Petroleum.—Kalichevsky Stagner.
Refiner and Natural Gasoline Manufacturer a Gulf Publishing Company Publication.
Book of A. S. T. M. Tentative Standard issued annually 1938.
Industrial Chemistry.—Riegel.
Enciclopedia Industrial.—Thorpe.
Enciclopedia.—Espasa Calpe.

FECHA DE DEVOLUCION

El lector se obliga a devolver este libro antes del vencimiento de préstamo señalado por el último sello.