

Química aplicada en Procesos Industriales

Kerly Dávila Dávila, Lenys Fernández Martínez



Universidad Técnica de Machala

Química Aplicada en Procesos Industriales



Ing. César Quezada Abad, MBA

RECTOR

Ing. Amarilis Borja Herrera, Mg. Sc.

VICERRECTORA ACADÉMICA

Soc. Ramiro Ordóñez Morejón, Mg. Sc.

VICERRECTOR ADMINISTRATIVO

COORDINACIÓN EDITORIAL
VICERRECTORADO ACADÉMICO

Tomás Fontaines-Ruiz, PhD.

INVESTIGADOR BECARIO PROMETEO-UTMACH

ASESOR DEL PROGRAMA DE REINGENIERÍA

Ing. Karina Lozano Zambrano

COORDINADORA EDITORIAL

Ing. Jorge Maza Córdova, Ms.

Ing. Cyndi Aguilar

EQUIPO DE PUBLICACIONES

Química Aplicada en Procesos Industriales

Kerly Dávila Dávila

Lenys Fernández Martínez

UNIVERSIDAD TÉCNICA DE MACHALA
2015

Agradecimientos

*Agradecimientos por el aporte de la Universidad Técnica de Machala
a través de la implementación del Sistema de Reingeniería de la
Investigación, impulsado por su Vicerrectorado Académico.*

Primera edición 2015

ISBN: 978-9978-316-84-9

D.R. © 2015, UNIVERSIDAD TÉCNICA DE MACHALA
Ediciones UTMACH
Km. 5 1/2 Vía Machala Pasaje
www.utmachala.edu.ec

ESTE TEXTO HA SIDO SOMETIDO A UN PROCESO DE EVALUACIÓN POR PARES EXTERNOS
CON BASE EN LA NORMATIVA EDITORIAL DE LA UTMACH.

Portada:

Concepto editorial: Jorge Maza Córdova

Diseño: Mauro Nirchio Tursellino (Docente Principal de la UTMACH)

Diseño, montaje y producción editorial: UTMACH

Impreso y hecho en Ecuador

Printed and made in Ecuador

Advertencia: “Se prohíbe la reproducción, el registro o la transmisión parcial o total de esta obra por cualquier sistema de recuperación de información, sea mecánico, fotoquímico, electrónico, magnético, electroóptico, por fotocopia o cualquier otro, existente o por existir, sin el permiso previo por escrito del titular de los derechos correspondientes”.

Índice

Procesos de Nitración	15
Objetivo	15
Introducción:	15
Producción Del Nitro-Benceno:	16
Obtención Del M-Dinitrobenceno.....	18
Procesos de Polimerización	23
Objetivo:	23
Introducción	23
Producción De Una Resina De Fenol-Formaldehído:	25
Producción De Una Resina De Úrea-Formaldehído	26
Producción De Una Resina De Anilina-Formaldehído.....	27
Producción De Poliestereno	28
Procesos de Sulfonación.....	33
Objetivo	33
Introducción	33
Producción De Benceno Sulfonato De Sodio:	34
Producción de Acidos Inorgánicos.....	39
Objetivos:.....	39
Introducción	39
Producción De Ácido Clorhídrico:	41

Producción de Soda Cáustica	45
Objetivos:	45
Introducción	45
Cuestionario:	48
Bibliografía	49
Procesos de Hidrólisis y Esterificación.....	51
Objetivos:	51
Introducción	51
Obtención De Salicilato De Metilo (Esterificación):.....	53
Obtención De Ácido Salicílico (Hidrolisis)	54
Producción De Jabón.....	59
Objetivos:.....	59
Introducción	59
Obtención de Sustancias Pécicas	65
Objetivos:.....	65
Introducción	65
Propiedades de Productos Petroleros I.....	71
Objetivos:.....	71
Introducción	71
Procedimiento y Consideraciones Generales:	73
Procedimientos Del Ensayo:	76
Bibliografía	81
Propiedades de Productos Petroleros II.....	83
Objetivos:.....	83
Introducción	83
Consideraciones Generales:.....	84
Descripción General Del Equipo:	84
Operación Manual	85
Bibliografía	89

Propiedades de Productos Petroleros III.....	91
Objetivos:.....	91
Introducción	91
Bibliografía	97
 Procesos de Refinacion.craqueo Catalitico	
de Fracciones de Petroleo.....	99
Objetivos:.....	99
Introducción	99
Bibliografía	103

Prólogo

El objetivo del presente texto de Química aplicada en procesos industriales, es proporcionar a los estudiantes y docentes relacionados a la Química una base para la aplicación en laboratorio de Química Orgánica e Inorgánica y su extensión a la industria. Dentro de los aspectos novedosos del texto, resalta el hecho de la vinculación de la parte práctica con la obtención de algunos compuestos químicos mediante diversos procesos entre los que podemos mencionar: nitración, polimerización, sulfonación, producción de ácidos inorgánicos (clorhídrico y sulfúrico) e hidróxidos, hidrólisis y esterificación, producción de jabón y obtención de sustancias pépticas. Los últimos tres desarrollos experimentales se enfocan en la caracterización físico química de compuestos hidrocarbúricos como el petróleo, donde en primer lugar se detallan las pautas para determinar el poder calorífico de un combustible mediante el uso de una bomba calorimétrica. Posteriormente, se continúa con el desarrollo del comportamiento reológico mediante la viscosidad aparente de una emulsión de crudo-agua. Por último se establecen los procedimientos para realizar ensayos según las normas ASTM y determinar algunas propiedades de fracciones del crudo de petróleo (gravedad específica, viscosidad, índice de refracción, presión de vapor, temperatura de ebullición media), donde una de las operaciones que hay que destacar es la aplicación de la destilación para estimar la composición molecular del hidrocarburo.

Proceso de Nitración

Objetivo:

Estudiar las reacciones de nitración de compuestos aromáticos, empleando como agente nitrante, mezclas de ácido nítrico y sulfúrico.

Introducción:

La nitración es un proceso químico donde se introduce un grupo nitro (NO_2^-) en un compuesto químico orgánico. El término también se aplica incorrectamente a los diferentes procesos de formación de ésteres de nitrato entre alcoholes y ácido nítrico, como ocurre en la síntesis de la nitroglicerina. La diferencia entre la estructura resultante de compuestos nitro y nitratos es que el átomo de nitrógeno en compuestos nitro está unido directamente a un átomo distinto del oxígeno, típicamente de carbono u otro átomo de nitrógeno, mientras que en ésteres de nitrato, también llamados nitratos orgánicos, el nitrógeno está unido a un átomo de oxígeno que a su vez generalmente está unido a un átomo de carbono. Hay muchas aplicaciones industriales de reacciones de nitración; siendo la más común e importante en volumen, la producción de compuestos nitro-aromáticos tales como nitrobenceno. Las reacciones de nitración se utilizan sobre todo para la producción de explosivos, por ejemplo la conversión de guanidina a nitroguanidina y la conversión de tolueno para trinitrotolueno. Millones de toneladas de nitro-aromáticos se producen anualmente. La nitración de compuestos aromáticos es una reacción fundamental de gran importancia

Reactivos

Ácido sulfúrico concentrado

Ácido nítrico concentrado

Benceno

Solución de NaOH al 5%

Solución saturada de cloruro de sodio.

Materiales

Tres cilindros graduados de 50 mL, termómetro, tubo de vidrio de 70 cm (refrigerante), matraz de 250 mL tubo de vidrio de 70 cm, vaso de precipitado de 1 L, embudo de separación, fiola de 100 mL con tapón, pipetas graduadas

Procedimiento

En un matraz de 250 mL se colocan 50 mL de ácido sulfúrico concentrado. Se agregan 40 mL de ácido nítrico concentrado. La adición del ácido nítrico debe hacerse en pequeñas porciones y con agitación. Una vez preparada la mezcla sulfonítrica se deja enfriar hasta temperatura ambiente. Puede acelerarse el enfriamiento colocando el matraz bajo el chorro del grifo, cuidando que no penetre el agua en su interior.

Se añade al matraz que contiene la mezcla sulfonítrica 20 mL de benceno (hacer la adición dentro de la campana). El benceno se añade en porciones de 1 a 2 mL, agitando continuamente y controlando que la temperatura no exceda los 60 °C (a mayor temperatura la reacción es incontrolable y puede proyectarse el contenido del matraz). Cada vez que se añada benceno la mezcla tomará un color café.

Terminada esta operación el matraz se cierra con un corcho atravesado con un tubo largo de vidrio recto (de longitud no menor a 70 cm), que actuará de refrigerante. El matraz provisto del tubo se calienta en Baño de María durante media hora, al cabo de lo cual se habrá separado dos capas, la inferior conteniendo la mezcla sulfonítrica y el superior benceno sin reaccionar. Inmediatamente sin esperar a que

se enfríe, se vierte el contenido del matraz en un vaso de precipitado conteniendo 500 mL de agua. Agitar bien. El nitrobenzeno se irá al fondo por ser más denso que el agua. Se lava el nitrobenzeno con 3 porciones de 20 mL de agua, luego con 2 porciones de 20 mL de NaOH al 5% y finalmente con una porción de solución saturada de NaCl. En todos estos lavados el nitrobenzeno ocupa la capa inferior. Se pasa el nitrobenzeno a un embudo de separación, añadiéndole cloruro de calcio anhidro (2g aproximadamente), se calienta en Baño de María hasta que el líquido quede amarillo transparente. Se recoge el nitrobenzeno por decantación sobre un frasco previamente pesado. Se pesa y se determina el rendimiento. Determinar el índice de refracción del producto.

Obtención del m-dinitrobenzeno

Reacción química principal:



Reactivos

Ácido nítrico fumante
Ácido sulfúrico concentrado
Nitrobenzeno
Etanol

Materiales

Matraz de 250 mL
Dos cilindros graduados de 50 mL
Termómetro
Vaso de precipitado de 1 L
Equipo de filtración al vacío
Cápsula de porcelana
Vidrio de reloj

Procedimiento

En una fiola de 250 mL se prepara una mezcla de 20 mL de ácido nítrico fumante y 25 mL de ácido sulfúrico concentrado. Déjese enfriar la mezcla sulfonítrica preparada. Operando siempre bajo la campana, se añaden a la mezcla sulfonítrica 15 g de nitrobenceno. La adición del nitrobenceno debe hacerse muy lentamente y agitando bien cada vez que se añade una pequeña porción del nitrobenceno sobre la mezcla sulfonítrica.

Terminada la mezcla, se calienta en baño de María (65 a 100 °C) siempre bajo la campana, para que concluya la reacción. Esta operación lleva aproximadamente 30 minutos después de iniciado el calentamiento. Se comprueba que la reacción ha terminado, llevando una gota del líquido reaccionante (con la punta de una varilla) sobre agua fría, donde solidifica por completo en forma de una pequeña esfera amarillenta. El producto de la reacción (aún caliente) se vierte en un vaso de precipitado que contenga abundante agua fría (100 g de hielo y 100 g de agua). El m-dinitrobenceno se separa en forma de una masa cristalina. Se filtran los cristales en un embudo Buchner al vacío, lavando el recipiente sobre el mismo filtro con abundante agua. Se deja funcionar la trampa durante 10 minutos para que los cristales pierdan bastante agua. El producto obtenido se seca bien entre dos papeles de filtro y se pesa.

Para purificar el m-dinitrobenceno obtenido, se le disuelve en etanol caliente y se cristaliza. No se debe calentar el etanol en un recipiente

abierto. El alcohol se coloca en un recipiente cerrado con un corcho y atravesado por un tubo largo de vidrio y se calienta.

Se disuelve el m-dinitrobenceno en etanol, se filtra la solución y por evaporación del disolvente en una cápsula de porcelana, cristaliza el producto purificado. Se pesa y se determina el rendimiento. Determinar el punto de fusión del producto.

Precauciones:

El ácido sulfúrico debe manejarse con cuidado debido a que es un ácido fuerte y un poderoso agente oxidante. Los derrames deben neutralizarse con un agente apropiado, tal como el bicarbonato de sodio. En procedimientos de disolución, debe añadirse el ácido concentrado al agua lentamente y en pequeñas porciones, dejando enfriar la solución luego de agregar cada porción de ácido.

El benceno, por absorción a través de la piel, o por inhalación de sus vapores, es un tóxico activo, por lo cual debe manipularse con precaución.

El nitrobenceno es un veneno. Sus vapores no deben inhalarse excesivamente y debe evitarse el contacto con la piel.

Cuestionario

1 ¿Puede prepararse el nitrobenceno añadiendo benceno a la mezcla acida, en vez del caso contrario?. Por qué se prefiere el método usado en el laboratorio?

2. ¿Qué compuesto puede formarse si se permite que la temperatura suba muy por encima de 50 °C?

3. ¿Cuál es la finalidad del ácido sulfúrico?

4 Nombre algunos compuestos nitrados importantes y sus usos.

5. ¿Por qué no se debe calentar el nitrobenceno por encima de su punto de ebullición?

6. ¿Cómo se purifican la mayoría de los compuestos nitrados?

7 De acuerdo a las características del compuesto a nitrar ¿Cómo varían las condiciones de preparación?

Bibliografia

1. Gerald Booth "Nitro Compounds, Aromatic" Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2005, Wiley-VCH, Weinheim.
2. Olah, G. A. & Kuhn, S. J. (1964). Friedel-Crafts and Related Reactions. Vol.2, New York, Wiley-Interscience.
3. Hoggett, J. G., Moodie, R. B., Penton J. R. & Schofield, K. (1971). Nitration and Aromatic Reactivity. London, Cambridge University Press. (b) Schofield, K. (1980). Aromatic Nitration. London, Cambridge University Press.
4. Laszlo, P. & Pennetreau, P. (1987). Vastly improved para preference in the nitration of halobenzenes. *J. Org. Chem.*, 52, 2407.
5. Kwok, T. J. & Jayasuriya, K. (1994). Application of H-ZSM-5 Zeolite for Regioselective Mononitration of Toluene. *J. Org. Chem.*, 59, 4939.
6. Smith, K., Musson, A. & Deboos, G. A. (1998). A Novel Method for the Nitration of Simple Aromatic Compounds. *J. Org. Chem.*, 63, 8448.
7. Samajdar, S., Becker, F. F. & Banik, B. K. (2000). Surface-mediated highly efficient regioselective nitration of aromatic compounds by bismuth nitrate. *Tetrahedron Lett.*, 41, 8017.
8. Waller, F. J., Barrett, A. G. M., Braddock, D. C. & Ramprasad, D. (1998). Hafnium (IV) and zirconium (IV) triflates as superior recyclable catalysts for the atom economic nitration of o-nitrotoluene. *Tetrahedron Lett.*, 39, 1641

9. Waller, F. J., Barrett, A. G. M., Braddock, D. C. & Ramprasad, D. (1997). Lanthanide (iii) triflates as recyclable catalysts for atom economic aromatic nitration. *Chem. Commun.*, 613.
10. Frost, C. G., Hartley, J. P. & Griffin, D. (2002). Counterion effects in indium-catalysed aromatic electrophilic substitution reactions. *Tetrahedron Lett.*, 43, 4789.
11. Gigante, B., Prazeres, A. O., Marcelo-Curto, M. J., Cornelis, A. & Laszlo, P. (1995). Mild and Selective Nitration by Claycop. *J. Org. Chem.*, 60, 3445.

Procesos de polimerización

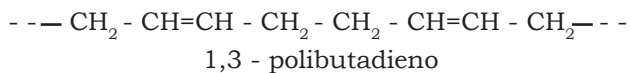
Objetivo

Estudiar las reacciones de polimerización por condensación y adición aplicadas en la producción de polímeros comerciales.

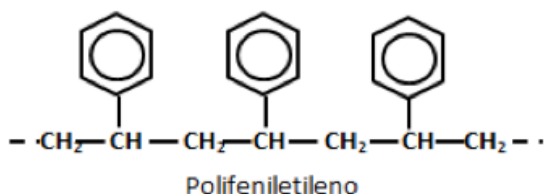
Introducción

Cuando muchas moléculas de un mismo compuesto se unen, el producto se denomina Polímero y el proceso Polimerización. Las moléculas que se unen para formar los polímeros son llamadas monómeros. El polímero es una cadena de átomos, conformando una columna vertebral, a la que se unen los átomos o grupos de átomos.

Los polímeros son moléculas grandes, un tipo de macromolécula. Sus propiedades químicas son similares a las de las moléculas que lo conforman. Por ejemplo, si el polímero contiene un doble enlace carbono-carbono, como en poli (buta-1,3-dieno), podrá experimentar reacciones de adiciones, por ejemplo con hidrógeno bromo:



Si contiene un anillo aromático, como en poli (fenileteno, a menudo conocido como el poliestireno), podrá sufrir reacciones de sustitución, por ejemplo con ácido nítrico:



Las principales diferencias entre las moléculas y los polímeros no es tanto en sus propiedades químicas, pero sí en sus propiedades físicas. El tamaño mayor del polímero lo proveen de enlaces intermoleculares más fuertes que lo conducen a su vez a los puntos de fusión más altos ya mejores propiedades de dureza y flexibilidad. Estas fuerzas intermoleculares son aún más fuertes cuando las cadenas de polímero se empaquetan de una manera regular como el poli-eteno de alta densidad con regiones de cristalinidad.

Algunos polímeros son duros y amorfos, por no tener regiones de cristalinidad, por ejemplo, poli(metil-2-metilpropenoato). Hay muchos ejemplos de polímeros que se producen naturalmente, por ejemplo, almidón, celulosa y proteínas. Durante los últimos 70 años, se han inventado los polímeros sintéticos, a menudo imitando la naturaleza y ahora se están fabricados en millones de toneladas al año y son uno de los materiales más esenciales y útiles. Muchos se utilizan como fibras, otros se moldean en formas requeridas y cuando se utilizan de esta manera, a menudo se denominan plásticos.

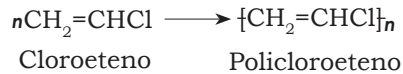
Hay varias formas en las que los polímeros pueden ser caracterizados:

- a) por la forma en que se hacen, por adición o por condensación
- b) si son homopolímeros o heteropolímeros (co-polímeros)
- c) si son termoplásticos, termoestables, elastómeros o fibras
- d) por su estructura estérica

En la siguiente práctica se llevarán a cabo las reacciones de polimerización por condensación y adición aplicadas en la producción de polímeros comerciales

En la polimerización por adición, el polímero tiene la misma fórmula empírica que el monómero pero una masa molecular mayor.

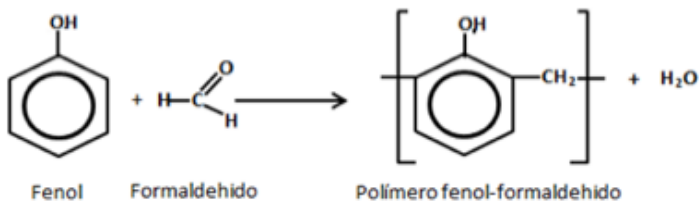
Un ejemplo es la polimerización de cloroeteno (cloruro de vinilo) para formar poli(cloroeteno), PVC:



En la polimerización por condensación, la polimerización de uno o más monómeros está acompañado por la eliminación de pequeñas moléculas (tales como agua o amoníaco). Por ejemplo, la producción de 6,6-poliamida (nylon 6):

Producción de una resina de fenol-formaldehído

Reacción química principal



Reactivos

Formalina
Fenol
Solución de NaOH al 40%

Materiales

Balón de 500 mL
Refrigerante de reflujo
Envase de vidrio desechable
Cilindro graduado de 50 mL
Pipetas graduadas

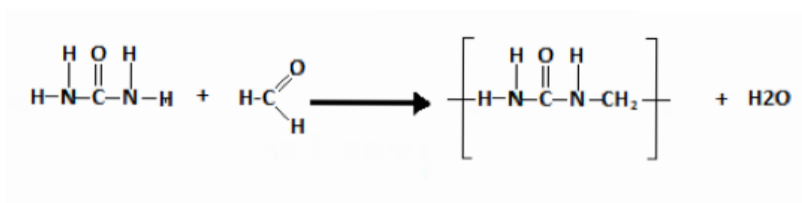
Procedimiento

Colocar una mezcla de 25 g de fenol, 50 ml de formalina (solución de formaldehído en agua al 37%) y 3 mL de solución de NaOH al 40% en un balón de 500 mL. Adaptar un refrigerante de reflujo y calentar. A medida que el calentamiento se desarrolla, la mezcla adquiere una

coloración rojiza y se vuelve más viscosa. Luego de 60 a 75 minutos el contenido del balón es tan viscoso que las burbujas que ascienden a través de la mezcla escapan con dificultad de la superficie. En este momento se suspende el calentamiento y se vierte la mezcla rápidamente en un recipiente metálico (o uno de vidrio que se pueda desechar) bajo enfriamiento. Lavar inmediatamente el balón con solución de NaOH al 40%. Para completar la preparación, colocar el recipiente en una estufa por 5 horas a 60 °C. Luego del secado se debe obtener una masa de resina color rosado oscuro. Pesar y determinar rendimiento.

Producción de una resina de úrea-formaldehído

Reacción química principal



Reactivos

Formalina

Úrea

Ácido sulfúrico 0,5 N

Materiales

Envase de vidrio desechable

Cilindro graduado de 50 mL

Vaso de precipitado de 100 mL

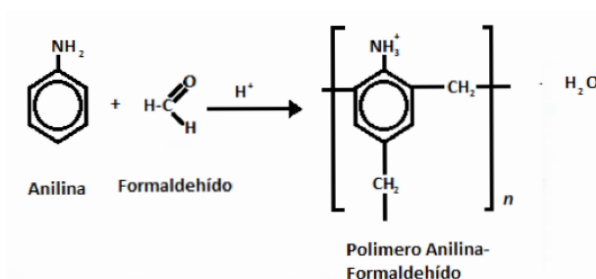
Procedimiento

Agregar 25 g de úrea en pequeñas porciones a 30 mL de formalina en un vaso de precipitado, mezclando vigorosamente hasta disolución

total de la úrea. Acidificar la solución goteando ácido sulfúrico 0,5 M hasta observar la formación de un sólido blanco. Pesarse y determinar rendimiento.

Producción de una resina de anilina-formaldehído

Reacción química principal



Sustancias

Formalina

Anilina

Ácido clorhídrico 6 M

Materiales

Vasos de precipitado de 100 mL y 250 mL

Tres cilindros graduados de 50 mL

Procedimiento

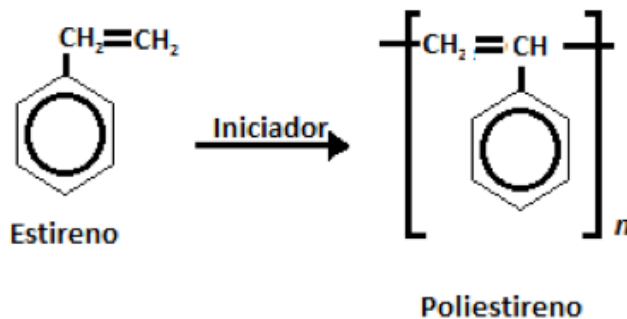
Mezclar 15 mL de anilina con 20 mL de solución 6M de HCl en un vaso de precipitado de 100 mL. Dejar enfriar hasta la temperatura de laboratorio.

Colocar 30 mL de solución de formaldehído en un vaso de precipitado de 250 mL. Agregar rápidamente y con agitación la solución acidificada

de anilina preparada previamente. La mezcla debe tornarse roja y solidificarse. La reacción de polimerización es exotérmica, produciendo un incremento de temperatura de unos 40-50 °C. Como resultado, la superficie del polímero puede expandirse y volverse porosa. Pesarse y determinar el rendimiento.

Producción de poliestireno

Reacción química principal



Reactivos

Estireno
Alúmina (Al_2O_3) Peróxido de benzoilo

Materiales

Vasos de precipitado de 100 mL
Varilla de agitación
Embudo
Papel de filtro
Baño de María
Tubo de ensayo
Envase desecha

Procedimiento

Agregar 20 mL de estireno en un vaso de precipitados de 100 mL y añadir 3 g de alúmina. Agitar la mezcla hasta formar una suspensión. Filtrar la suspensión a través de un papel filtro soportado en un embudo.

Colocar el filtrado (estireno) en un tubo de ensayo. Añadir 0,5 g de peróxido de benzoílo. Cerrar el tubo con un tapón y agitar para disolver el iniciador. Remover el tapón y calentar el tubo en un Baño de María durante 20 minutos. El estireno se volverá más viscoso a medida que se calienta.

Si se quiere moldear el poliestireno, debe controlarse su viscosidad y verterlo en el molde mientras esté fluido. El endurecimiento al ambiente puede durar un día o más, pero puede acelerarse colocando el molde en una estufa a 100 °C, en cuyo caso se obtiene en una o dos horas. Pesar el sólido y determinar rendimiento.

Precauciones:

Los vapores de formaldehído son irritantes de las mucosas. El contacto con la piel puede causar dermatitis.

El fenol es tóxico y puede absorberse rápidamente a través de la piel.

La anilina es tóxica por inhalación, ingestión o absorción a través de la piel.

El estireno es inflamable e irritante de las mucosas. En altas concentraciones, puede actuar como narcótico.

El peróxido de benzoílo es altamente inflamable y sensible al choque. No debe almacenarse en botellas con tapa enroscable, ya que la fricción puede causar explosión.

En conclusión, se debe evitar el contacto prolongado con estos reactivos para evitar efectos crónicos.

Cuestionario

1. Explicar la influencia de la estructura química del polímero sobre sus propiedades físicas y mecánicas.
2. Describir el mecanismo de las reacciones de polimerización por condensación y por adición. Relacionarlas con las que se realizan en la práctica.
3. Explicar cómo se controla el calor de reacción en los procesos industriales de polimerización.

Bibliografia

1. Georges, M. K., Veregin, R. P., Kazmaier, P. M., & Hamer, G. K. (1994). U.S. Patent No. 5,322,912. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
2. Pang, K., Kotek, R., & Tonelli, A. (2006). Review of conventional and novel polymerization processes for polyesters. *Progress in polymer science*, 31(11), 1009-1037.
3. McDaniel, M. P., & Benham, E. A. (2001). U.S. Patent No. 6,294,494. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
4. Berlin, A. A., Volfson, S. A., & Enikolopian, N. S. (1981). Kinetics of polymerization processes. In *Polymerization Processes* (pp. 89-140). Springer Berlin Heidelberg.
5. Stevens, M. P. (1990). *Polymer chemistry* (p. 197). New York: Oxford University Press.
6. Fernandes, F. A. N., & Lona, L. M. F. (2005). Neural network applications in polymerization processes. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 22(3), 401-418.

Procesos de sulfonación

Objetivo

Estudiar las reacciones de sulfonación de aromáticos empleando ácido sulfúrico y óleum como agentes sulfonantes.

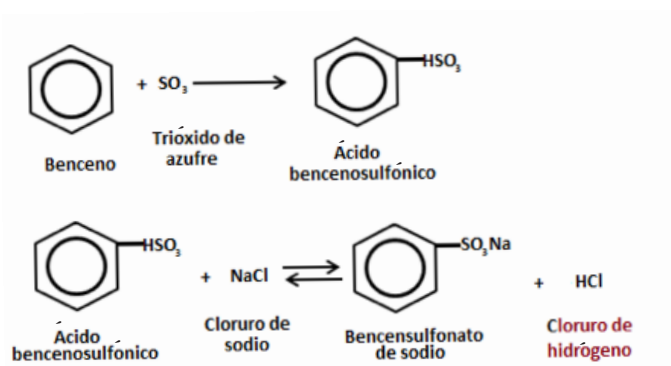
Introducción

La sulfonación es un proceso químico industrial utilizado para hacer una amplia gama de productos tales como tintes y los intensificadores de color, pigmentos, medicamentos, pesticidas y productos intermedios orgánicos. Las reacciones se llevan a cabo utilizando, ácido sulfúrico concentrado, con óleum o tri-óxidoazufre como agentes de sulfonación. Es una reacción difícil de realizar a escala industrial debido a que la reacción es rápida y altamente exotérmica (1). Es una reacción electrófila donde un grupo sulfónico se incorpora en una molécula con la capacidad de donar electrones. En la industria polimérica, la sulfonación de polímeros es un método para la fabricación de membranas de intercambio de protones utilizados en dispositivos electroquímicos y es uno de los procesos importantes para producir tensioactivos aniónicos (2). El costo del proyecto para instalar planta de sulfonación se estima hasta en \$10000000, donde la reacciones de sulfonación a escala comercial requieren equipos especiales e instrumentación que permita un estricto control de la relación entre el SO_3 y el orgánico, y la rápida eliminación del calor de reacción. El costo de los equipos del proceso es un factor importante a considerar en la elección de un

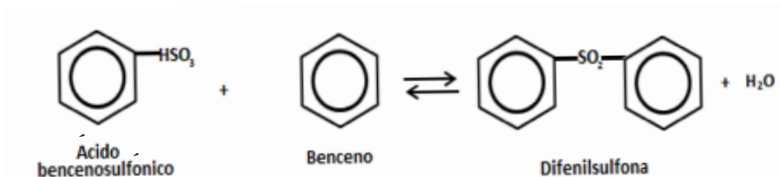
proceso de sulfonación. La sulfonación con Óleum ofrece ventajas sobre otros métodos de sulfonación, ya que permite una mayor versatilidad en la selección de la materia prima. En el diseño de las plantas de sulfonación, un factor importante a tener en cuenta es la necesidad de un control preciso del contacto gas / líquido. Principalmente en la fábrica de tensioactivos aniónicos (3-5), las plantas de sulfonación se encuentran dispersas por todo el mundo en unidades de producción con capacidades que varían desde 3 000 hasta 50 000 toneladas / año.

Producción de benceno sulfonato de sodio

Reacciones químicas principales



Reacción secundaria relevante



Reactivos

Ácido sulfúrico fumante (7-8 % de SO_3 libre) Benceno
 Bicarbonato de sodio Cloruro de sodio
 Etanol

Materiales

Matraz de 200 mL.
Equipo de filtración al vacío
Vasos de precipitado de 500 mL y 1 L
Cilindros graduados de 50 mL y 5 mL
Termómetro, Vidrio de reloj

Procedimiento

Colocar 40 mL de ácido sulfúrico fumante (oleum al 7-8% de SO_3 libre) en un matraz de 200 mL. Añadir con agitación frecuente, 22 mL de benceno en porciones de 3 mL durante 15 min. Asegurarse que la primera porción se haya disuelto antes de agregar la siguiente. Mantener la temperatura de la mezcla de reacción entre 30 y 50 °C y enfriar el agua si es necesario. Cuando todo el benceno haya reaccionado, enfriar el matraz y verter su contenido, lentamente y con agitación constante, en 200 mL de agua. Dejar enfriar a la temperatura del laboratorio y si es necesario filtrar cualquier precipitado presente (difenilsulfona). Neutralizar parcialmente la solución ácida agregando cuidadosamente y en pequeñas cantidades, 24 g de bicarbonato de sodio. Agregar luego 40 g de NaCl y calentar hasta su disolución. Filtrar la solución caliente por succión en un embudo Buchner (previamente calentado). Transferir el filtrado caliente a un vaso de precipitado y enfriar rápidamente (en agua y hielo) con agitación. Filtrar el benceno sulfonato de sodio que se haya separado en un embudo Buchner, extrayendo la mayor cantidad posible de líquido. Lavar con 30 mL de solución de saturada de NaCl y presionar los cristales para extraer la mayor cantidad de líquido. Finalmente, lavar con 20 mL de alcohol etílico. Secar al aire durante 24 horas, pulverizar, y luego secar en la estufa a 50°C. Se pesa y se determina el rendimiento.

Precauciones

El ácido sulfúrico debe manejarse con cuidado debido a que es un ácido fuerte y un poderoso agente oxidante. Los derrames deben

neutralizarse con un agente apropiado, tal como el bicarbonato de sodio. En procedimientos de dilución, debe añadirse el ácido concentrado al agua lentamente y en pequeñas porciones, dejando enfriar la solución luego de agregar cada porción de ácido.

El benceno, por absorción a través de la piel, o por inhalación de sus vapores, es un tóxico activo, por lo cual debe manipularse con precaución.

Cuestionario

1. Explique las diferencias entre sulfonar con ácido sulfúrico y con oleum
2. ¿Cómo se podría controlar la formación de difenilsulfona?
3. ¿Por qué se neutraliza parcialmente la mezcla con Na_2CO_3 ?
4. Nombre algunos compuestos sulfonados importantes y sus usos.

Bibliografia

1. Zhao, H., Shao, L., & Chen, J. F. (2010). High-gravity process intensification technology and application. *Chemical Engineering Journal*, 156(3), 588-593.
2. Nagarale, R. K., Gohil, G. S., & Shahi, V. K. (2006). Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes. *Advances in Colloid and Interface Science*, 119(2), 97-130.
3. Scheibel, J. J. (2004). The evolution of anionic surfactant technology to meet the requirements of the laundry detergent industry. *Journal of surfactants and detergents*, 7(4), 319-328.
4. Franck, H. G., & Stadelhofer, J. W. (2012). *Industrial Aromatic Chemistry: Raw Materials· Processes· Products*. Springer Science & Business Media.
5. Giesy, J. P., & Kannan, K. (2001). Global distribution of perfluorooctanesulfonate in wildlife. *Environmental science & technology*, 35(7), 1339-1342.

Producción de ácidos inorgánicos

Objetivos

Sintetizar y caracterizar en el laboratorio algunos ácidos inorgánicos de gran importancia industrial

Introducción

Química inorgánica industrial incluye subdivisiones de la industria química que fabrican productos inorgánicos a gran escala, como los inorgánicos pesados (cloro-álcalis, ácido sulfúrico, sulfatos) y fertilizantes (potasio, nitrógeno, y productos de fósforo), así como los segmentos de productos de química fina que se utilizan para producir compuestos inorgánicos de alta pureza, en una escala mucho más pequeña. Entre éstos están los reactivos y materias primas utilizadas en industrias de alta tecnología, productos farmacéuticos o electrónicos, así como en la preparación de especialidades inorgánicas tales como catalizadores y pigmentos.

Un ácido mineral (o ácido inorgánico) es un ácido derivado de uno o más compuestos inorgánicos. Todos los ácidos minerales forman iones hidrógeno y los iones de base conjugada cuando se disuelven en agua.

Los ácidos minerales comúnmente utilizados son el ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y ácido nítrico. Los ácidos minerales van de ácidos fuertes (ejemplo: el ácido sulfúrico) a muy débiles (ejemplo: ácido bórico), tienden a ser muy solubles en agua e insolubles en disolventes orgánicos.

Se utilizan en muchos sectores de la industria química como materia prima para la síntesis de otros productos químicos, tanto orgánicos como inorgánicos. Grandes cantidades de estos ácidos (especialmente ácido sulfúrico, ácido nítrico y ácido clorhídrico) se fabrican para su uso comercial en las plantas grandes, además de ser muy útiles por sus propiedades para combatir la corrosión. Por ejemplo, solución diluida de ácido clorhídrico se utiliza para la eliminación de los depósitos en el interior de las calderas, proceso que se conoce como descalcificación. La siguiente tabla muestra la producción en el 2014, en toneladas de estos ácidos a nivel mundial.

Producción de ácidos 2014	
Ácido	Toneladas
Sulfúrico	200 000 000
Nítrico	60 000 000
Fosfórico	38 000 000
Hidroclorhídrico	20 000 000

Las principales industrias con exposición a fuertes nieblas de ácidos inorgánicos incluyen los que fabrican fertilizantes de fosfato, isopropanol(isopropilalcohol), etanol sintético (alcohol etílico), ácido sulfúrico, ácidonítrico, y baterías de plomo. La exposición también se produce durante la fundición de cobre, y decapado y otros tratamientos de ácido de metales. Usos menores de ácido sulfúrico incluyen aplicaciones en la refinación de petróleo, la minería, la metalurgia, y de procesamiento de mineral, en la síntesis de inorgánica y productos químicos orgánicos, caucho sintético y plásticos, en el procesamiento de pulpa y papel, la fabricación de jabones, detergentes, celulosa, fibras y películas, pigmentos inorgánicos y pinturas, y en el tratamiento de agua. El uso de ácido sulfúrico está disminuyendo en algunas industrias. Por ejemplo, hay una tendencia en la industria del acero a utilizar ácido clorhídrico en lugar de ácido sulfúrico en el proceso de decapado y el fluorhídricohareemplazado al ácido sulfúrico para algunas aplicaciones en la industria del petróleo. Entre las principales propiedades de los ácidos inorgánicos podemos citar:

- Tienen sabor agrio como en el caso del ácido cítrico en la naranja y el limón.

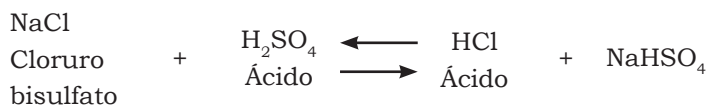
- Cambian el color del papel tornasol azul a rosa, el anaranjado de metilo de anaranjado a rojo y deja incolora a la fenolftaleína.
- Son corrosivos.
- Producen quemaduras de la piel.
- Son buenos conductores de electricidad en disoluciones acuosas.
- Reaccionan con metales activos formando una sal e hidrógeno.
- Reaccionan con bases para formar una sal más agua.
- Reaccionan con óxidos metálicos para formar una sal más agua.

Producción de ácido clorhídrico:

Objetivo

Estudiar la reacción de producción del ácido clorhídrico a partir de cloruro de sodio y ácido sulfúrico.

Reacción química principal



Reactivos

Cloruro de sodio Ácido Sulfúrico Hidróxido de Sodio 0,5 N Fenolftaleína

Materiales

Equipo de destilación Embudo de goteo Buretas Fiólas
 Trampas de gas (absorbentes)
 Termómetro
 Cilindros graduados

Procedimiento

Armar el equipo según la figura 1

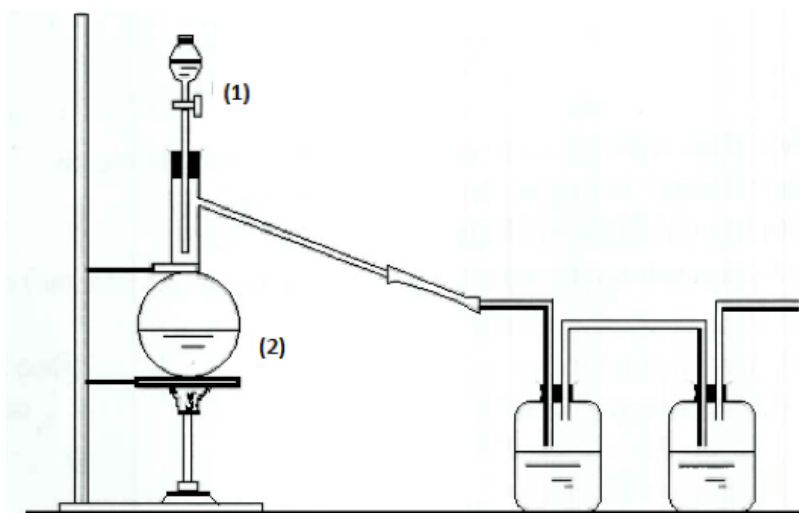


Figura1. Equipo para la obtención de ácido clorhídrico

Pesar 15 g de sal común y colocarla en el balón (2). Verter en el embudo de goteo (1) 40 mL de ácido sulfúrico al 70% (Densidad = 1,6059 g mL⁻¹). Colocar en cada uno de los frascos absolvedores (3) 75 mL de agua destilada y cerrarlos herméticamente con el tapón; los extremos de los tubos de vidrio deben tocar casi la superficie del agua, pero no estar sumergidos en ella. Verter del embudo de goteo la mitad del ácido sulfúrico. En cuanto la sal quede impregnada de ácido calentar el balón. Al cabo de 10 min agregar el resto de ácido y seguir calentando por 30 min más.

Cesar el calentamiento y desunir los frascos absolvedores. Mezclar el contenido de los frascos y medir el volumen de líquido. Titular una muestra con solución valorada de hidróxido de sodio (0,5 M) usando fenolftaleína como indicador. Determinar la concentración del ácido obtenido y el rendimiento del proceso

Enfriar el contenido del balón en un baño de agua y recuperar el precipitado por filtración. Secar el sólido al aire.

Destilación del ácido clorhídrico:

Armar un equipo de destilación según la figura 2

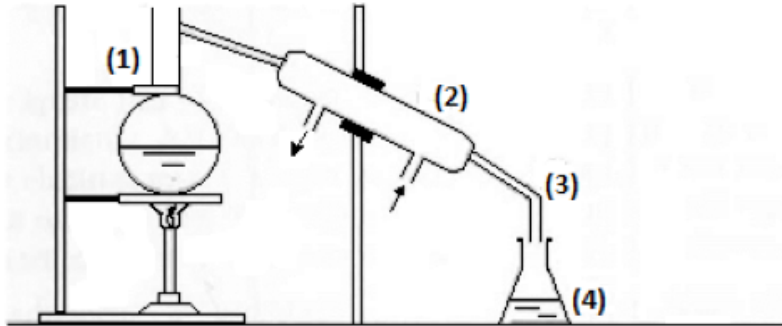


Figura 2: Equipo de destilación

Verter en el matraz (1) 100 mL de HCl al 12%. Cerrarlo con un tapón atravesado por un termómetro y unir al refrigerante (2). Colocar bajo la alargadera (3) del refrigerante la fiola (4). Pasar agua por el refrigerante y calentar el matraz. Marcar la temperatura inicial de ebullición y proseguir el calentamiento hasta que la temperatura se mantenga constante (alrededor de $110\text{ }^{\circ}\text{C}$). Cesar el calentamiento y enfriar la solución del matraz. Tomar una muestra de 10 mL del matraz y diluirla hasta 100 mL en un matraz aforado. Titular 10 mL de la solución diluida con solución 0.5 N de hidróxido de sodio usando fenolftaleína como indicador. Determinar la concentración de la solución.

Precauciones:

El cloruro de hidrógeno es irritante para los ojos y el sistema respiratorio y puede causar quemaduras en la piel; debe prevenirse su inhalación. El ácido sulfúrico debe manejarse con cuidado debido a que es un ácido fuerte y un poderoso agente oxidante. Los derrames deben neutralizarse con un agente apropiado, tal como el bicarbonato de sodio. En procedimientos de disolución, debe añadirse el ácido concentrado al agua lentamente y en pequeñas porciones, dejando enfriar la solución luego de agregar cada porción de ácido.

Cuestionario

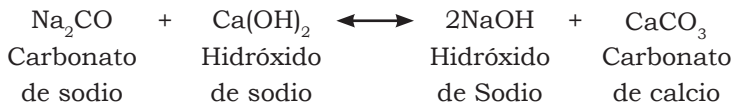
1. ¿Cuál es la composición de la mezcla azeotrópica para el sistema agua-ácido clorhídrico. ¿A qué temperatura ebulle?. Señale cómo influye el azeótropo en la destilación realizada en el laboratorio.

2. Señale las características del proceso industrial que usa la reacción de laboratorio para la producción del HCl. Indique otros procesos que usan diferentes reacciones.

Producción de soda cáustica

Objetivo

Estudiar la reacción de producción de hidróxido de sodio a partir de carbonato de sodio e hidróxido de calcio.



Introducción

El hidróxido de sodio (NaOH), también conocido como lejía y soda cáustica (1), es un compuesto inorgánico, sal sólida blanca de base metálica disponible en escamas, gránulos (1). El hidróxido de sodio forma un aproximadamente 50% (en peso) solución saturada con agua. El hidróxido de sodio es soluble en agua, etanol y metanol. Este álcali es deliquescente y fácilmente absorbe la humedad y dióxido de carbono en el aire. Se utiliza en muchas industrias, sobre todo como base química fuerte en la fabricación de pulpa y papel, textiles, agua potable, jabones, detergentes y como limpiador de drenaje. La producción mundial en 2004 fue de aproximadamente 60 millones de toneladas, mientras que la demanda fue de 51 millones de toneladas.[2]. En 1998, la producción total mundial fue de alrededor de 45 millones de toneladas. América del Norte y Asia contribuyeron colectivamente alrededor de 14 millones de toneladas, mientras que Europa produce alrededor de 10 millones de toneladas. En los Estados Unidos, el mayor productor de hidróxido

de sodio es la Dow Chemical Company, que cuenta con la producción anual de alrededor de 3,7 millones de toneladas de sitios en Freeport, Texas, y Plaquemine, Louisiana. Otros productores importantes de Estados Unidos incluyen Oxychem, PPG, Olin, PioneerCompanies, Inc. (PIONA, que fue comprada por Olin), y Formosa. Todas estas empresas utilizan el proceso de cloro-álcali. [3]. Similar a la hidratación del ácido sulfúrico, las disoluciones de hidróxido de sodio en el agua es una reacción altamente exotérmica en el que se libera una gran cantidad de calor, lo que plantea una amenaza a la seguridad a través de la posibilidad de salpicaduras. La solución resultante generalmente es incolora e inodora. Al igual que con otras soluciones alcalinas, se siente resbaladizo cuando entra en contacto con la piel.

Históricamente, hidróxido de sodio era producido por tratamiento decarbonato de sodio con hidróxido de calcio en una reacción de metátesis. (Hidróxido de sodio es soluble, mientras que el carbonato de calcio no lo es).El proceso se llama caustificación [4]:



Este proceso fue reemplazado por el proceso de Solvay en el siglo XIX, que fue a su vez reemplazado por el proceso de cloro-álcali que se utiliza hoy en día. El hidróxido de sodio también se produce mediante la combinación de metal de sodio puro con agua. Los subproductos son el gas hidrógeno y calor, resultando a menudo en una llama, haciendo de esta una manifestación común de la reactividad de los metales alcalinos en entornos académicos. Sin embargo, no es comercialmente viable, ya que el aislamiento de sodio metálico se realiza típicamente mediante la reducción o la electrólisis de compuestos de sodio, incluyendo hidróxido de sodio.

Reactivos

Óxido de Calcio Carbonato de Sodio Ácido clorhídrico 0.5 N Anaranjado de metilo.

Materiales

Vasos de precipitado de 100 y 500 mL
Plancha de calentamiento
Buretas
Fiólas
Cilindros graduados

Procedimiento

Colocar en un vaso de precipitados 12 g de cal viva (CaO). Rociar dicha cal con 5 mL de agua, y mezclar bien para obtener la cal apagada, Ca(OH)_2 . Anotar cualquier observación.

Preparar aparte una solución de 25 g de Na_2CO_3 en 150 mL de agua y calentar la solución hasta ebullición. Agregar a dicha solución la cal apagada bajo continua agitación. En otra plancha eléctrica mantener agua caliente de reposición. Continuar el calentamiento y agitación de la solución durante 45 minutos, medidos desde el comienzo de la ebullición, agregando agua caliente (hirviendo) para mantener el nivel inicial del líquido.

Dejar sedimentar el carbonato de calcio formado hasta obtener un líquido sobrenadante clarificado. Decantar este líquido y filtrar al vacío el residuo, lavándolo con agua. Medir el volumen del líquido clarificado obtenido. Tomar una muestra de 5 mL de dicho líquido y titularla con solución valorada de HCl (0,5 N) usando anaranjado de metilo como indicador. Determinar concentración y rendimiento del producto. En caso de que se requiera, la solución de hidróxido de sodio obtenida puede concentrarse por evaporación.

Precauciones:

Las soluciones concentradas de hidróxido de sodio pueden causar quemaduras severas en los ojos, piel y mucosas.

El óxido de calcio absorbe rápidamente el agua con generación de calor. Debido a su causticidad, puede irritar la piel, ojos y el sistema respiratorio. El hidróxido de calcio puede tener los mismos efectos.

El ácido clorhídrico puede causar quemaduras, y sus vapores son irritantes.

Cuestionario:

1. Escriba la expresión para la constante de equilibrio de la reacción estudiada en la práctica y explique en base a esta expresión la influencia de la concentración de Na_2CO_3 sobre la conversión de equilibrio.
2. Señale cuál es el proceso usado en Ecuador para la producción de NaOH y en cuál reacción se fundamenta.
3. ¿Cómo se aprovecha el carbonato de calcio producido dentro del mismo proceso de producción de NaOH ?

Bibliografia

1. Material Safety Datasheet” (PDF). certified-lye.com.
2. Cetin Kurt, Jürgen Bittner (2005), “Sodium Hydroxide”, Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, Weinheim: Wiley-VCH,
3. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 5th edition, John Wiley & Sons.
4. Deming, Horace G. (1925). General Chemistry: An Elementary Survey Emphasizing Industrial Applications of Fundamental Principles (2nd ed.). New York: John Wiley&Sons, Inc. p. 452.

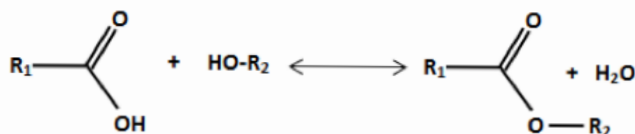
Procesos de hidrólisis y esterificación

Objetivo

Estudiar las reacciones de hidrólisis y esterificación en compuestos orgánicos.

Introducción

La esterificación es el proceso químico para la fabricación de ésteres, que son compuestos de estructura química $R-COOR'$, donde R y R' son grupos o bien alquilo o arilo. El método más común para la preparación de ésteres es calentar un ácido carboxílico, $R-CO-OH$, con un alcohol, $R'-OH$, desechando el agua que se forma. Un catalizador ácido mineral generalmente es necesario para que la reacción se produzca. Los ésteres también se pueden formar mediante diversas reacciones. Estos incluyen la reacción de un alcohol con un cloruro de ácido ($R-CO-Cl$) o un anhídrido ($R-CO-O-COR'$). Los primeros estudios sobre el mecanismo químico de esterificación, llegaron a la conclusión de que el producto éster ($R-CO-OR'$) es la unión del grupo acilo ($RC=O$) a partir del ácido, $RCO-OH$, con el grupo alcóxido ($R'O-$) a partir del alcohol, $R'-OH$ en lugar de otras combinaciones posibles:



Los catalizadores ácidos más comunes son el ácido clorhídrico, HCl, y ácido sulfúrico, H_2SO_4 , porque son ácidos muy fuertes. Al final de la reacción de esterificación, el catalizador ácido tiene que ser neutralizados con el fin de aislar el producto. Químicos alemanes, durante la segunda guerra mundial, desarrollaron catalizadores ácidos sólidos o resinas de intercambio iónico para su uso en la fabricación de ésteres. Estos catalizadores sólidos funcionan bien con ésteres sensibles al ácido, ya que pueden ser separados del producto por filtración y por lo tanto, el catalizador no esta mucho tiempo en contacto con el producto inestable de ácido.

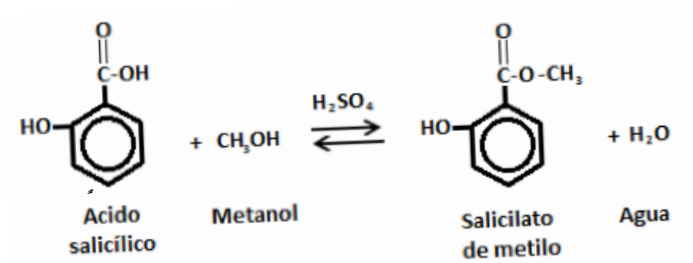
El proceso de esterificación tiene un amplio espectro en la preparación de ésteres altamente especializados en laboratorios químicos, para la producción de millones de toneladas de productos de ésteres comerciales. Estos compuestos comerciales son fabricados en un proceso sintético continuo, el cual consiste en un solo reactor olla que se llena con los reactivos ácido y alcohol. Se añade el catalizador ácido y se elimina el agua a medida que avanza la reacción. Este método lo utilizan a menudo los químicos en el laboratorio, pero en unos pocos casos, es usado por la industria para obtener grandes cantidades de ésteres. El proceso continuo para la fabricación de ésteres fue patentado por primera vez en 1921 y se ha utilizado ampliamente en la fabricación de grandes cantidades de ésteres. Este procedimiento implica la mezcla de las corrientes de los reactivos en una cámara de reacción, mientras que el producto se retira al mismo tiempo. La esterificación continua tiene la ventaja que grandes cantidades de productos se pueden preparar en períodos más cortos de tiempo. Este procedimiento se puede ejecutar durante días o semanas sin interrupción, pero requiere un equipo especial y consideraciones especiales de ingeniería química. Este proceso se utiliza industrialmente para hacer acetato de metilo a partir de ácido acético y metanol, y acetato de etilo a partir de ácido acético y etanol.

La reacción contraria a la reacción de esterificación, también se encuentra catalizada por ciertas trazas o restos de ácido y se conoce bajo el nombre de reacción de hidrólisis. La reacción tiene un equilibrio, el cual depende totalmente de la naturaleza que presenten el alcohol y el ácido que intervienen. Dicho equilibrio puede encontrarse desplazado para formar un éster si contamos con un exceso de sustancia alcohólica.

Por otro lado, la reacción de hidrólisis se ve ampliamente favorecida si empleamos un exceso de agua en el proceso reactivo.

Obtención de salicilato de metilo (Esterificación):

Reacción química principal



Sustancias

- Ácido salicílico
- Metanol
- Ácido sulfúrico concentrado
- Cloruro de Calcio Anhidro

Materiales

- Matraces de 250 mL
- Refrigerante de reflujo vertical
- Manta de calentamiento
- Embudo de decantación
- Papel Tornasol
- Fióla con tapón.

Procedimiento

En un matraz de 200 mL de capacidad se colocan 20 g de ácido salicílico, 20 g de metanol y 10 g de ácido sulfúrico concentrado.

Se une el matraz a un refrigerante de reflujo vertical y se hace hervir la mezcla, calentada sobre una tela metálica, durante un par de horas (No olvidar poner en circulación el agua de refrigeración durante esta operación).

Aparece, al cabo de algún tiempo, una turbiedad que desaparece después, formándose gotas aceitosas que sedimentan.

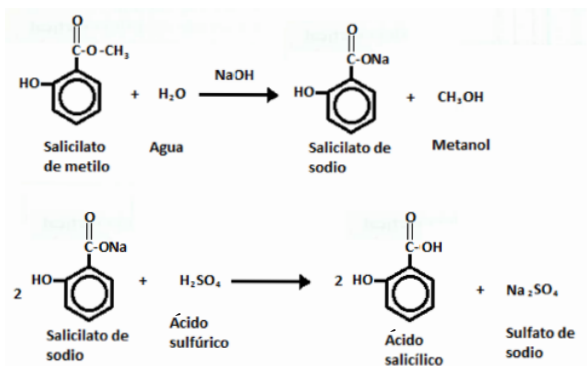
Transcurridas dos horas de calefacción se deja enfriar el producto, se le añade el doble de su volumen de agua fría y se vierte la mezcla en un embudo de decantación, separándose la capa más densa que es el producto deseado. Se le lava con agua, separándose nuevamente la capa más densa, hasta que no dé reacción ácida.

Para secar el producto se agrega un poco de cloruro de calcio anhidro, se agita bien y se filtra.

El líquido filtrado se recoge en un frasco previamente tarado, se pesa y se calcula el rendimiento. Medir el índice de refracción del producto.

Obtención de ácido salicílico (Hidrólisis)

Reacciones químicas principales



Reactivos

Salicilato de metilo
Hidróxido de Sodio
Ácido sulfúrico

Materiales

Matraz de 250 mL,
Cilindros graduados,
Refrigerante de reflujo vertical,
Vasos de precipitado,
Equipo de filtración al vacío,
Vidrio de reloj

Procedimiento

En un matraz de 250 mL se mezclan 5 g de salicilato de metilo (aceite de gaulteria) con una solución de 10 g de NaOH en 50 mL de agua.

Generalmente, al hacer la mezcla, se separa la sal sódica por el grupo fenólico del salicilato de metilo, pero se disuelve cuando la mezcla se calienta.

Se adapta el matraz a un refrigerante de reflujo y el contenido del mismo se calienta a ebullición durante 15 minutos para que hidrolice el éster.

La solución se vierte en un vaso, se enfría en un baño de hielo y se acidula con ácido sulfúrico diluido.

El precipitado de ácido salicílico se recoge por filtración en un embudo Buchner y se seca en una estufa o al aire, extendiendo el producto sobre una hoja de papel filtro. Pesar y determinar el rendimiento. Determinar el punto de fusión del producto.

Cuestionario

1. ¿Podría usarse ácido clorhídrico en vez de sulfúrico en la esterificación? Justifique su respuesta
2. ¿Por que no se forma sulfato de metilo en vez de silicilato de metilo?
3. Discuta el efecto de un exceso de metanol en el rendimiento

4. ¿Por qué se usa un refrigerante de reflujo?
5. Señale otros métodos de producción de esteres
6. ¿Cómo se prepara industrialmente el ácido salicilico?
7. Señale un método de identificación cualitativa del ácido salicilico

Bibliografia

1. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. New York: Wiley, 1991.
2. Loudon, G. Mark. Organic Chemistry. Oxford: Oxford University Press, 2002.
3. Patai, S., ed. Synthesis of Carboxylic Acids, Esters and Their Derivatives. New York: Wiley, 1991.

Producción de Jabón

Objetivo

Estudiar la reacción de producción jabón por hidrólisis ó saponificación de una grasa

Introducción

El jabón es una combinación de grasa animal o aceite vegetal y sosa cáustica (1). Cuando se disuelve en agua, se rompe la suciedad de las superficies. A través de los tiempos el jabón se ha utilizado para limpiar, para curar llagas en la piel, para teñir el cabello, y como una pomada o ungüento para la piel. Pero hoy en día por lo general utilizamos el jabón como un limpiador o perfume. Los orígenes exactos de jabón son desconocidas, aunque fuentes romanas afirman que se remonta a por lo menos 600 adC. utilizado ampliamente en todo el imperio romano, principalmente como un medicamento. Los fenicios lo prepararon a partir de sebo y la madera de fresno de cabra. El Jabón también fue hecho por los celtas, antiguos habitantes de Gran Bretaña. La mención de jabón como un limpiador no aparece hasta el siglo II adC. En el siglo octavo, el jabón era común en Francia, Italia y España, pero rara vez se utiliza en el resto de Europa, hasta el siglo 17. La elaboración de jabones comenzó en Inglaterra a finales del siglo 12. Debido a la elevada presión fiscal, el jabón era un artículo de lujo, y no entró en uso común en Inglaterra hasta después de que el impuesto

fue derogado en 1853. En el siglo 19, el jabón era asequible y popular en toda Europa (2).

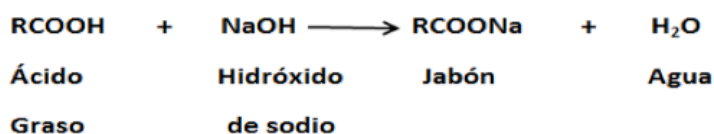
La fabricación de jabón requiere dos materias primas principales: grasas y álcali. El álcali comúnmente usado es hidróxido de sodio, aunque el hidróxido de potasio también se puede utilizar. El jabón a base de potasio crea un producto más soluble en agua, el jabón a base de sodio es más suave. El jabón suave, solo o en combinación con base de sodio, se utiliza comúnmente en productos para el afeitado (3).

La grasa animal en el pasado se obtenía directamente de un matadero. Fabricantes de jabón modernos utilizan grasa que se ha transformado en ácidos grasos. Esto elimina muchas impurezas, y produce como subproducto agua en lugar de glicerina. Muchas grasas vegetales, incluyendo aceite de oliva, aceite de almendra de palma, y aceite de coco, también se utilizan en la fabricación de jabón.

Se utilizan aditivos para mejorar el color, la textura y aroma de jabón. Fragancias y perfumes se añaden a la mezcla para cubrir el olor de la suciedad y dejar atrás un olor fresco, abrasivo. Para mejorarla textura incluyen talco, sílice, y piedra pómez de mármol (ceniza volcánica).

El método de la caldera para la fabricación de jabón se sigue utilizando hoy en día en pequeñas empresas. Este proceso lleva de cuatro a once días para completar se, y la calidad de cada lote es inconsistente debido a la variedad de los aceites usados. Alrededor de 1940, los ingenieros y los científicos desarrollaron un proceso de fabricación más eficiente, llamado el proceso continuo, procedimiento que es empleado hoy día por las grandes empresas de fabricación de jabón en todo el mundo. Exactamente como su nombre indica, en el proceso continuo se produce de forma continua, en lugar de un lote a la vez. Los técnicos tienen más control de la producción en el proceso continuo, y los pasos son mucho más rápido que en el método de caldera. Sólo se tarda alrededor de seis horas para completar un lote de jabón.

Reacciones químicas principales



Reactivos

Grasa vegetal o animal, o ácido oléico Hidróxido de sodio o hidróxido de potasio , alcohol etílico

Solución saturada de NaCl

Materiales

Vasos de precipitado Plancha de calentamiento Cilindros graduados
Equipo de filtración al vacío Vidrio de reloj Varilla de agitación

Procedimiento

Si la sustancia grasa es sólida, fundirla en un vaso de precipitados. Si es líquida puede usarla tal cual.

En un vaso de precipitados pesar 25 g de la grasa a tratar, añadirle 15 mL de alcohol etílico y 6 g de hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, los cuales debieron ser previamente disueltos en 25 mL de agua. Se introduce el vaso en otro más grande conteniendo agua caliente, el cual estará en una plancha de calentamiento.

Se trata de mantener la temperatura entre 80 y 90 °C, calentando de vez en cuando el agua del vaso. Agitar la mezcla del vaso pequeño constantemente para mantenerla homogénea por espacio de una hora por lo menos.

Añadir un poco de agua destilada si la mezcla de reacción se seca.

Para saber si la reacción ha terminado, se toma una pequeña muestra de la mezcla y se le añade agua. Si la muestra no se disuelve, se debe continuar el calentamiento.

Después del periodo de calefacción, se añade 200 mL de solución saturada de NaCl. Puede calentar la mezcla por poco tiempo. La mezcla-enfriada se filtra a través de un embudo Buchner, y el jabón que queda sobre el papel filtro se lava con porciones de agua fría. Secar el jabón y determinar el rendimiento.

Cuestionario

1. ¿Por qué los jabones disminuyen la tensión interfacial. Explique en base a su estructura química?
2. ¿Puede usarse un ácido graso de cualquier longitud de cadena carbonada para producir jabón?. Justifique su respuesta
3. ¿Qué problemas presenta el agua dura para el uso de los jabones?

Bibliografia

1. IUPAC. "IUPAC Gold Book – soap" Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins.
2. Cavitch, Susan Miller. The Natural Soap Book. Storey Publishing, 1994 ISBN 0-88266-888-9.
3. Noted in Levey, Martin (1958). "Gypsum, salt and soda in ancient Mesopotamian chemical technology". *Isis* 49 (3): 336–342 (341).

Obtención de sustancias pécticas

Objetivo

Estudiar el proceso de extracción de pectina a partir de materias primas vegetales

Introducción

La definición exacta de pectina comercial tal como se utiliza en la comida y en la industria farmacéutica ha variado a lo largo de los años, así como su estructura y relación con otros polisacáridos de plantas que contienen unidades de ácido galacturónico. Esta clase de sustancias pécticas han sido ampliamente estudiadas(1,2), tanto en relación a su biosíntesis y su implicación en la estructura de los tejidos de las plantas. Muchos de estos materiales contienen cantidades muy sustanciales de una gama de azúcares neutros, especialmente arabinosa y galactosa, con menor cantidad de ramnosa, xilosa y glucosa, y son con frecuencia estrechamente asociado con otros polímeros que contienen azúcares totalmente neutrales.

Es posible producir pectinas comercialmente aceptables de cualquier

pulpa de manzana o y de piel de cítricos. De estas dos materias primas se producen diferentes pectinas, con aplicaciones específicas. La pectina de manzana comúnmente es un gel más pesado y más viscoso, muy adecuado para ciertos tipos de rellenos de panadería y similares. El color más claro de la pectina de cítricos es más aceptable en jaleas,

confitería, pero en ciertas mermeladas de naranja tradicionales el color proporcionado por pectina de manzana es un atributo positivo (3).

Comercialmente, la pectina se extrae mediante el tratamiento de la materia prima con de ácido mineral caliente diluido, a pH - 2. La duración precisa del proceso varía con la materia prima, el tipo de pectina se desea, y de un fabricante a otro. El extracto de pectina caliente se separa del residuo sólido con facilidad, ya que los sólidos son suaves y la fase líquida es viscosa. La viscosidad aumenta con la concentración de pectina y peso molecular (4,5).

Una propiedad importante de las pectinas industrialmente es la capacidad de sus soluciones para formar geles firmes o, en presencia de azúcar y ácidos para formar jaleas. Por lo tanto, se utilizan como agentes gelificantes naturales en la industria alimentaria, por ejemplo, para la preparación de conservas y productos de confitería. Las pectinas se extraen de pulpa de manzana, la cáscara de cítricos, limones, pulpa de remolacha, y los capullos de girasoles. Preparaciones que contienen enzimas pectolíticas, se obtienen a partir de moldes o de tejido de la planta y se utilizan para aclararlos vinos y zumos. Las sustancias pécticas se utilizan en el tratamiento de enfermedades gástricas y como agentes preventivos en ciertas condiciones industriales nocivas.

Objetivo

Estudiar el proceso de extracción de pectina a partir de materias primas vegetales

Reactivos

Ácido clorhídrico 3N Cascaras de frutas Alcohol etílico

Materiales

Vasos de precipitado de 1000 y 250 mL Varilla de agitación Equipo de filtración al vacío Termómetro

pH-metro o papel tornasol Baño de María

Procedimiento

Se toman 40 g de cascaras de frutas y se cortan en trozos pequeños (1 cm aproximadamente). Se colocan en el agua acidulada y se calientan a la temperatura requerida durante el tiempo prescrito. Luego se separan por filtración las conchas sujetas a la extracción, y se agrega alcohol etílico al líquido filtrado para precipitar las sustancias pécticas. El precipitado puede separarse por centrifugación o filtración, para posteriormente secarse en una estufa a unos 40 °C. Las condiciones de operación dependen de la materia prima y son las siguientes:

Materia prima	Relación materia prima/agua	pH	Temperatura de extracción, (°C)	Tiempo de extracción (min)	Cantidad de alcohol %(v/v)
Bagazo de Manzana	1/16	1.2	85	75	40
Bagazo de Membrillo	1/16	1.7	85	60	40
Cascaras de Cítrico	1/16	1.9	60	60	40

A fin de determinar el contenido de humedad de la materia prima, se pesan 10 g de la misma y se secan en la estufa hasta peso constante. Determinar el rendimiento de producto en base a materia prima seca y húmeda.

Cuestionario

1. Escribir la fórmula estructural de la molécula de pectina
2. ¿Qué es la protopectina?
3. Indicar algunos agentes precipitantes de la pectina
4. Señalar los parámetros mediante los cuales se caracterizan las sustancias pécticas
5. Describir las etapas del proceso de producción de pectina a escala industrial.

Bibliografia

- 1) BeMiller, J.N.(1986). In Chemistry and Function of Pectins, ASC Symposium, Serie 310, ed M.L. Fishman & J.J. Jen, p.2.
- 2) Northcote, D.H.(1986). In Chemistry and Function of Pectins, ASC Symposium, Serie 310, ed M.L. Fishman & J.J. Jen, p.134.
- 3) Khimii a uglevodov. Moscow, 1967. Sapozhnikova, E. V. Pektinovyeveshchestva i pektoliticheskie fermenty. Moscow, 1971.
- 4) Kertesz, Z. I. Pectic Substances. New York, 1951. Worth, H. G. "The Chemistry and Biochemistry of Pectic Substances." Chemical Reviews, 1967, vol. 67, no. 4.
- 5) Fogarty, W. M., and O. P. Ward. "Pectic Substances and Pectinolytic Enzymes." Process Biochemistry, 1972, vol. 7, no. 8.

Propiedades de productos petroleros I

Objetivo

Determinar el poder calorífico de un combustible mediante el uso de una bomba calorimétrica.

Introducción

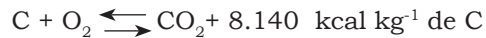
El poder calorífico de un combustible es la cantidad de calor producido por su combustión, a presión constante y bajo condiciones “normales” (es decir, a 0 °C y presión de 1013 mbar). El proceso de combustión genera vapor de agua y ciertas técnicas pueden utilizarse para recuperarla cantidad de calor contenida en este vapor de agua por condensación de la misma. El poder calorífico superior supone que el agua de la combustión se condensa por completo y que el calor contenido en el vapor de agua se recupera. Mientras, el poder calorífico inferior supone que los productos de la combustión contienen el vapor de agua y que el calor en el vapor de agua no se recupera. El poder calorífico de los combustibles, puede determinarse por el método Analítico o por los métodos Práctico. El método Analítico hace uso del Principio de Conservación de la Energía, que expresa: “El poder calorífico de un cuerpo compuesto es igual a la suma de los poderes caloríficos de los elementos simples que lo forman, multiplicados por la cantidad centesimal en que intervienen, descontando de la cantidad de hidrógeno total del combustible la que se encuentra ya combinada

con el oxígeno del mismo”. Para su aplicación es necesario efectuar un análisis elemental del combustible cuyo poder calorífico se va determinar:

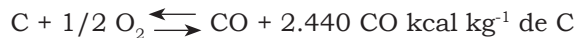
$$\% \text{ C} - \% \text{ H} - \% \text{ O}_2 - \% \text{ S} - \% \text{ Humedad}$$

Ej: Poder calorífico del carbono

Si el carbono (C) se combina con suficiente cantidad de oxígeno, quema totalmente formando anhídrido carbónico con desprendimiento de calor; combustión completa:



Si el oxígeno disponible para la combustión no fuera suficiente, el carbono se oxida formando monóxido de carbono con liberación de carbono en mucho menos cantidad:



El Método Práctico consiste en el empleo de un “Calorímetros” mediante el cual se puede determinar, en forma directa en el laboratorio, el poder calorífico de los combustibles. Consisten en quemar una cierta cantidad del combustible y medir la cantidad de calor producida a través del a energía térmica ganada por un líquido conocido, agua, que puede estar contenida en un recipiente, o permanecer en continua circulación durante el proceso. Un proceso ideal cumple:

Calor liberado por el combustible = Calor ganado por el agua

$$Q_{\text{comb}} =$$

$$Q_{\text{agua}}$$

$$Q_{\text{comb}} = m_a \times c_{pa} \times (t_{\text{final}} - t_{\text{inicial}})$$

El procedimiento de cálculo se basa en suponer que al no existir Intercambio térmico con el medio, el calor generado dentro de la Bomba

calorimétrica (Q) es entonces absorbida por los elementos que rodean la misma:

1. El agua contenida en el calorímetro
2. El agitador
3. El termómetro
4. La bomba
5. El recipiente calorimétrico

$$Q = Q_{\text{agua}} + Q_{\text{agitador}} + Q_{\text{termómetro}} + Q_{\text{bomba}} + Q_{\text{recipiente}}$$

Reactivos

N-Heptano Gasoil o Kerosén

Materiales

Bomba calorimétrica Parr1108

Procedimiento y consideraciones generales

Precauciones

- 1) No sobrecargar la bomba con demasiada muestra o con una muestra que pueda reaccionar con violencia explosiva
- 2) No sobrecargar la bomba con demasiado oxígeno. La presión inicial de carga no debe exceder las 40 atm.
- 3) No encender la bomba sin sumergirla en un medio refrigerante. Usualmente la bomba debe estar completamente sumergida en agua.
- 4) No encender la bomba si se desprenden burbujas de cualquier parte de la bomba cuando ésta se sumerge en agua.
- 5) Manténgase alejado de la bomba durante el encendido y no manipule la bomba antes de que pasen 20 segundos desde el encendido.

Cantidad permitida de muestra

Para mantenerse dentro de los límites de seguridad, la bomba nunca debe cargarse con una muestra que libere más de 8000 calorías cuando es quemada con oxígeno. Esto generalmente limita la masa de carga de combustible a no más de 1,1 g. Cuando se prueben materiales nuevos o poco familiares es mejor usar menos de 1 g inicialmente y luego aumentar la masa si la prueba preliminar no arroja resultados anormales.

Colocación del fusible (Ver Figuras 1)

Colocar 10 cm de alambre fusible entre los electrodos. Se usa un alambre de aleación de Níquel Parr 45C10 para este propósito, el cual se suministra con una escala de medición.

Colocar la cápsula para combustible con la muestra pesada en el lazo del electrodo y doblar el alambre hacia la superficie de la muestra. No es necesario sumergirlo en la muestra. Cuando se usan muestras en forma de pastilla, se debe doblar el alambre de manera que sujete la pastilla dirigida hacia un lado de la cápsula.

Líquidos en la bomba

La mayoría de los procedimientos de combustión exigen colocar una pequeña cantidad de líquido en el fondo de la bomba como agente secuestrante y adsorbente. Si la cantidad y el tipo de líquido no se especifican, añadir 1 mL de agua destilada.

Cierre de la bomba (Ver Figuras 2)

Debe cuidarse de no afectar la muestra cuando se coloca la cabeza de la bomba. Revisar el anillo de sello para asegurarse que esté en buenas condiciones y humedecerlo para que deslice suavemente en el cilindro. Deslizar luego la cabeza en el cilindro y ajustado. Para una

fácil inserción, empujar la cabeza sin girarla y abrir la válvula de alivio durante la operación. Colocar la tapa enroscable en el cilindro de la bomba y ajustaría firmemente con la mano.

Llenado de la bomba (Ver Figuras 2)

Colocar el conector de la manguera de oxígeno en el cuerpo de la válvula de entrada de la bomba y empujarlo hasta el fondo, lubricando si es preciso.

Asegurarse de que la válvula de control esté cerrada”. Luego, abrir la válvula del tanque de oxígeno no más de un cuarto de vuelta. Abrir la válvula de control lentamente y observar el manómetro para alcanzar la presión deseada (usualmente 30 atm pero nunca más de 40 atm); luego cerrar la válvula de control. La válvula de entrada de la bomba se cierra automáticamente cuando se corta el suministro de oxígeno, dejando la bomba llena con la mayor presión indicada en el manómetro. Liberar la presión residual en la manguera empujando hacia abajo la válvula de alivio. La aguja del manómetro debe volver a cero. Si la presión cae muy lentamente y una gran cantidad de gas escapa cuando se abre la válvula de alivio, la válvula en la cabeza de la bomba no está operando adecuadamente.

Encendido de la bomba (Ver Figuras 2):

Cuando la bomba se usa para mediciones calorimétricas, se coloca el mango en los dos agujeros a los lados de la tapa enroscable y se coloca luego la bomba en el balde del calorímetro que ha sido llenado con agua. Luego se remueve el mango y se agita sobre el balde para remover las gotas de agua. Introducir los dos cables de ignición en sus respectivos terminales de la cabeza de la bomba, cuidando de no remover agua del balde con los dedos. El otro extremo de los cables se introduce en la unidad de ignición.

Encender la carga presionando el botón de encendido en la unidad de ignición, manteniendo el circuito cerrado durante alrededor de 5 s. La luz indicadora aparecerá cuando el botón se libera y permanecerá

mientras la corriente fluya por el fusible. Cuando el fusible se quemara, la luz se apagará.

Procedimientos del ensayo

Llenado del balde del calorímetro (Ver Figuras 2)

Añadir 2000 g de agua. Se prefiere agua destilada pero puede usarse agua desmineralizada o agua corriente con menos de 250 ppm de sólidos disueltos. La temperatura del agua debe estar aproximadamente 1,5 °C por debajo de la temperatura ambiente. Colocar el balde en el calorímetro.

Colocar la cubierta sobre la chaqueta, con el termómetro mirando de frente. Girar manualmente el agitador para asegurarse de que lo hace libremente. Colocar luego la correa en la polea y encienda el motor.

C₁ = volumen de solución alcalina (Na₂CO₃ 0,0709 N) usada en la titulación de las aguas de lavado [mL]

c₂ = % de azufre en la muestra

c₃ = longitud de fusible quemado [cm]

W = energía equivalente del calorímetro, determinada en ensayo estándar [cal] m = masa de la muestra [g]

Ascenso de temperatura corregido (t):

$$t = t_c - t_a - r, (b-a) - r_2(c-b)$$

Correcciones termoquímicas:

Q_i = corrección en calorías para el calor de formación del HNO₃ = C_j

e₂ = corrección en calorías para el calor de formación del H₂SO₄ = (13,7) (c₂) (m)

e₃ = corrección en calorías para el calor de combustión del fusible = (2,3) (c₃) cuando se usan fusibles Parr 45C10 de aleación Ni-Cr

Poder calorífico superior (GHV):

$$\text{GHV} = \frac{(tW - e_1 - e_2 - e_3)}{m} \text{ en cal/g}$$

Poder calorífico neto (NHV):

$$\text{NHV} = 1,8 \text{ GHV} - 91,23 \text{ H} \quad \text{en Btu/lb}$$

$$\text{H} = \% \text{ de hidrógeno en la muestra}$$

Procedimiento de calibración:

Este ensayo es exactamente igual al descrito anteriormente. Se usa como muestra una pastilla de ácido benzoico con peso no menor de 0,9 g y no mayor de 1,25 g. Determinar t y titular las aguas de lavado para determinar e1. Determinar e3. Calcular el equivalente energético W (energía requerida para aumentar la temperatura del calorímetro. 1 °C):

$$W = \frac{(\text{Hm} + e_1 + e_2)}{t}$$

W = equivalente energético del calorímetro [cal/°C]

Hc = calor de combustión del ácido benzoico [cal/g]

Los ejemplos siguientes ilustran la magnitud de los errores de medición en los ensayos calorimétricos:

- Un error de 1 mL en la titulación ácida cambiará el valor térmico en 1 cal.
- Un error de 1 cm en la medición de la cantidad de alambre quemado cambiará el valor térmico en 2,3 cal.
- Un error de 1 g en la determinación de los 2 Kg de agua cambiará el valor térmico en 2,8 cal.
- Un error de 1 mg en la determinación de la masa de muestra cambiará el valor térmico en 6,7 cal.
- Un error de 0,002 °C en la medición del aumento de temperatura cambiará el valor térmico en 4,8 cal.

Estos valores se basan en 1 g de muestra produciendo 2,800 °C de aumento de temperatura en un calorímetro teniendo un valor W = 2400 cal °C⁻¹

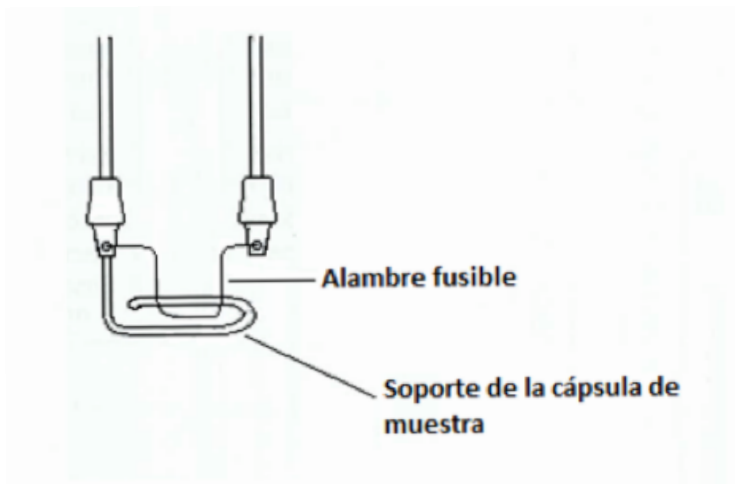


Figura 1. Instalación del alambre fusible

Bomba calorimetrica

- 1) Termómetro (19-35 PC)
- 2) Anillo de soporte del termómetro
- 3) Empacadura
- 4) Lente de medición
- 5) Varilla de soporte
- 6) Motor de agitador
- 7) Polea del motor
- 8) Correa del agitador
- 9) Polea del agitador
- 10) Rodamiento
- 11) Cable de ignición 1 2) Eje e impelente del agitador 1 3) Balde oval
- 14) Chaqueta y cubierta del calorímetro
- 15) Bomba de combustión

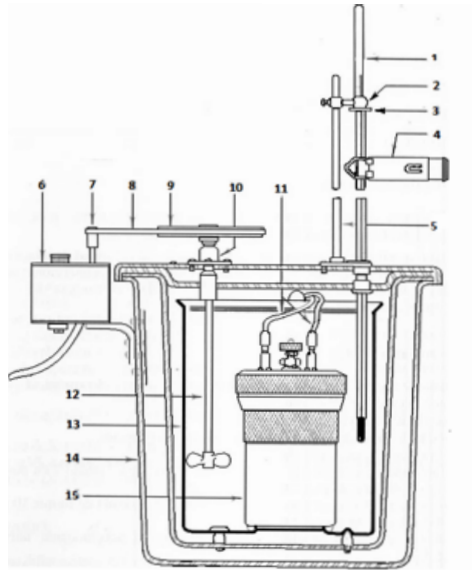


Figura 2. Partes de la bomba calorimétrica

Cuestionario

1. Explique el principio físico en el cual se basa la medición de potencia calorífica mediante la bomba calorimétrica.
2. Sugiera los cambios que se deberían hacer en las condiciones de proceso si se consiguen restos de hollín en el dedal luego del ensayo.

Bibliografía

1. Fundamentos de Protección Estructural Contra Incendios” del Ing. Mario E. Rosato, Editorial Centro de Estudios para Control del Fuego – Instituto Argentino de Seguridad.
- 2.”Manual de Protección Contra Incendios” - Decimoséptima edición, cuarta edición en castellano - NFPA.
3. Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales - Inst. Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo - España.

Propiedades de productos petroleros II

Objetivo

Determinar el comportamiento reológico de una emulsión de crudo-agua y de un fluido newtoniano.

Introducción

El petróleo juega un papel muy importante para los países que tienen una necesidad radical de combustible, ya sea para consumo industrial, electricidad, o incluso para movilización de transporte. Por lo tanto, el petróleo (crudo) es muy importante sobre todo en aplicaciones industriales donde es necesario para suministrar la energía. El aceite viscoso del petróleo se convierte en la tarea más difícil en la industria de petróleo y gas, debido a su comportamiento de flujo no-newtoniano, especialmente cuando esta pesada emulsión de aceite se transporta a través de la tubería (1). La reología es el estudio del comportamiento del flujo de un líquido y, en general, un fluido viscoso puede ser categorizado de acuerdo a sus propiedades reológicas (viscoso), el cual puede ser un fluido newtoniano (2). Básicamente, los fluidos newtonianos a menudo obedecen la ley de Newton, donde el esfuerzo cortante del fluido es linealmente proporcional al gradiente de velocidad. Claramente, un fluido newtoniano tiene una viscosidad constante en todas las tensiones y velocidades de cizallamiento. Hartnetty Cho (3) encontraron que, los fluidos newtonianos son una subclase de fluidos viscosos originales. Mientras, los fluidos no newtonianos obedecen la

ley de la viscosidad de Newton y por lo general exhiben diversos tipos de comportamientos no-linealidad, como pseudo-plásticos, dilatantes y líquidos tipo Bingham. Un ejemplo de fluido no newtoniano, puede evidenciarse añadiendo almidón de maíz en una taza de agua en pequeñas proporciones revolviendo lentamente. Cuando la suspensión se acerca a la concentración crítica, las propiedades de este fluido no newtoniano se hacen evidentes. Si se aplica una fuerza con una cucharilla se hace que el fluido se comporte como un sólido más que como un líquido, y si se deja en reposo recupera su comportamiento como líquido. Este tipo de fluidos es muy estudiado para su fabricación en chalecos antibalas, debido a su capacidad para absorber la energía del impacto de un proyectil a alta velocidad; permaneciendo flexible si el impacto se produce a baja velocidad.

Reactivos

Emulsión crudo-agua o aceite-agua glicerina

Materiales

Termómetro Rheomat30

Consideraciones generales

Descripción general del equipo:

El Rheomat 30 es un reómetro rotacional que puede usarse para sistemas de medición de cilindros concéntricos y de plato y cono.

El equipo indica el torque necesario para mantener la velocidad de rotación. Debido a que el cizallamiento es función de la velocidad de rotación y las dimensiones del sistema de medición, y el esfuerzo cortante es función del torque, la reología del fluido y su viscosidad pueden calcularse.

Operación manual (Ver Figura 4):

- Asegurarse de que el indicador de torque esté en cero con el instrumento apagado y ajustar con el tornillo 11 si es necesario
- Presionar el interruptor 4.
- Permitir que el instrumento se caliente durante unos 20 minutos
- Seleccionar “man” con el controlador 6
- Con el interruptor 5 en posición “off” o el controlador de velocidad 7 en posición “0”, ajustar el cero del indicador de torque 8 con la perilla 9.
- El ajuste del cero es más adecuado con el selector de intervalo de torque 10 en “1”, es decir, en el intervalo de máxima sensibilidad.
- Conectar el sistema de medición con la muestra al acoplamiento universal 16



Figura 3. Ajuste del sistema de medición

Si el material a ser medido posee un comportamiento plástico, el cero no debe ser ajustado antes de que el sistema de medición haya sido conectado. - Seleccionar la velocidad deseada con la perilla 7.

Encender el motor con el interruptor 5 y leer el torque en 8, notando el intervalo de torque usado (posición del selector 10)

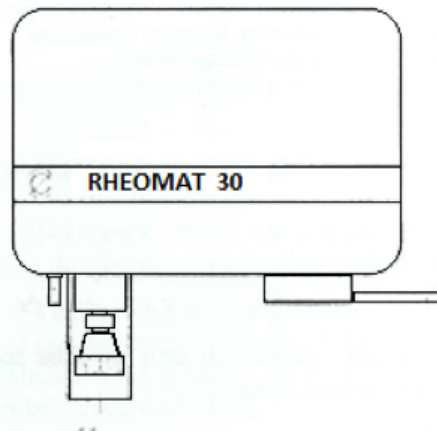
La viscosidad aparente a un determinado cizallamiento puede calcularse a partir de tablas propias del equipo

$$\text{Viscosidad } (c_p) = \text{Valor de Tabla} \times \text{Factor} \times \text{Lectura de torque } (\%)$$

El Factor viene dado por la posición del selector 10

Dibujar una gráfica esfuerzo en función de cizallamiento para una emulsión agua-crudo y para la glicerina. Discutir en base a los resultados.

Cabezal de medición (unidad motorizada con sistema de medición de torque inducido)



- 4 Interruptor principal
- 5 Encendedor del motor
- 6 Modalidades para la velocidad
- 7 Control de velocidad
- 8 Indicador de torque
- 9 Ajuste de cero
- 10 Selección para el intervalo de torque
- 11 Acoplamiento universal para la conexión del cilindro o cono

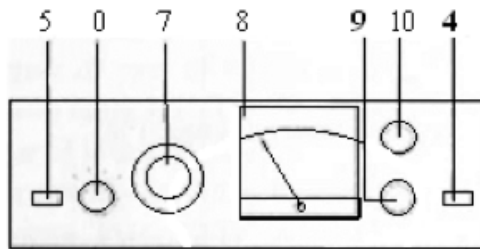
Controlador de velocidad con indicador de torque

Fig. 4 Diagrama del Reómetro Rheomat 30

Cuestionario

1. Señale las diferencias entre un fluido newtoniano y uno no newtoniano
2. Escriba las ecuaciones en las cuales se basa la medición de la viscosidad por el viscosímetro de cilindros concéntricos.

Bibliografía

1. Henaut, I, Argillier, J.F., Pierre, C., and Moan, M. 2003. Thermal flow properties of heavy oils. In: Paper OTC 15278 presented at the Offshore Technology Conference, Houston.
2. Abulencia, J.P., and Theodore, L. 2011. Fluid flow for the practicing chemical engineer (Vol. 11). John Wiley & Sons Ltd. New York.
3. Hartnett, J.P., and Cho, Y.I. 1998. Non-Newtonian fluids. Handbook of Heat Transfer, McGraw-Hill, New York.

Propiedades de productos petroleros III

Objetivos

-Realizar ensayos según las normas ASTM para determinar algunas propiedades de fracciones de crudo (gravedad específica, viscosidad, índice de refracción, presión de vapor, temperatura de ebullición media)

Caracterizar una fracción de crudo en base a las. Propiedades mencionadas anteriormente

Introducción

El petróleo y sus productos refinados son llamados hidrocarburos, sustancias químicas compuestas exclusivamente por hidrógeno y carbono en diversos arreglos moleculares. El petróleo contienen cientos de diferentes hidrocarburos y otras sustancias orgánicas e inorgánicas que incluyen átomos de azufre, nitrógeno y oxígeno, así como metales, tales como hierro, vanadio, níquel, y cromo[1, 2]

Las fracciones de petróleo son mezcla de muchos hidrocarburos de diferentes familias. Los tipos de hidrocarburos más comunes disponibles en las diferentes fracciones son parafina, naftenos y aromático. Sus propiedades varían con el número de carbonos o el peso molecular, así como el tipo de familia. Riazi y Daubert [3] han demostrado que un mínimo de dos parámetros son necesarios para obtener la estimación de otras propiedades físicas. Los parámetros más adecuados son: el punto de ebullición, gravedad específica, índice de refracción, presión de vapor, densidad, y la viscosidad cinemática[3]

Las normas ASTM (American Society for Testing and Materials) son fundamentales para la evaluación y valoración de las propiedades físicas, mecánicas, reológicas, térmicas y químicas de los crudos, grasas lubricantes, gasolina para automóviles y de aviación, hidrocarburos y otros recursos energéticos naturales utilizados para diversas aplicaciones industriales. Los combustibles se analizan para determinar su composición, pureza, la densidad, la miscibilidad y compatibilidad con otros fluidos y materiales, toxicidad, y estabilidad térmica entre otras.

Durante cualquier incidente de derrame de petróleo, las propiedades del petróleo derramado se deben conocer inmediatamente. Desafortunadamente, las propiedades medidas de forma rutinaria por los productores y refinadores de petróleo, no son las que en el lugar de siniestros se necesitan conocer con mayor urgencia. Productores y refinadores de petróleo normalmente no saben qué medida o en qué porcentajes de sus crudos se evaporan; si es probable que se hunda o sumerja; si la dispersión se puede mejorar con productos químicos; si se forman emulsiones; etc. Conocimiento necesario para pronosticar el riesgo para la salud de personas y organismos marinos o acuáticos en el lugar.

Las mediciones de propiedades de los crudos son generalmente fáciles de realizar (4,5) y, por lo tanto, rápida y económica. Varias propiedades pueden correlacionarse con ciertas características de composición y son ampliamente utilizadas como un medio rápido y de bajo costo para determinarlas. Las propiedades más importantes de un crudo son su distribución en punto de ebullición, su densidad (o gravedad API), y su viscosidad. La distribución del punto de ebullición, el ensayo de perfil de ebullición, o destilación da el rendimiento de los diferentes cortes de destilación. Es una propiedad que indica la cantidad de gasolina y otros combustibles para el transporte. La densidad y la viscosidad se miden por razones secundarias. La primera ayuda para estimar el carácter parafínico del aceite, y la segunda permite la evaluación del material residual indeseable que causa resistencia al flujo. La distribución del punto de ebullición, la densidad y la viscosidad se mide con facilidad y permiten una primera rápida evaluación del petróleo. El contenido de azufre, otra propiedad crucial y principal de un crudo, también se determina fácilmente. Algunos

valores de caracterización de compuestos, calculados a partir de la densidad y puntos de ebullición, se correlacionan con la composición molecular más que la densidad.

Procedimiento

Destilación ASTM (Norma ASTM D86):

Colocar en un equipo de destilación ASTM 100 mL de una fracción de petróleo (kerosén, gasoil) de densidad conocida. Registrar la temperatura inicial de destilación (T_0) y tomar medidas de temperatura por cada 10 mL de destilado recolectado. Construir a partir de estos datos la curva de destilación ASTM (Temperatura en función de volumen destilado).

Calcular en base a esta curva la temperatura de ebullición volumétrica media. Determinar el factor de caracterización de la fracción, su peso molecular promedio, su poder calorífico y el porcentaje de hidrógeno que contiene.

Gravedad específica (Norma ASTM D 1298):

Se determina la densidad de varias sustancias (agua, gasolina, kerosene, etc), mediante el uso de la balanza Westphal y el hidrómetro. A partir de ello se calcula la gravedad API de las diferentes sustancias empleadas, usando la ecuación

$$\text{Gravedad API} = \frac{141,5}{\frac{60}{\text{Pe}} - 60} - 131,5$$

Viscosidad (Normas ASTM D 445 y D 2161):

Se mide la viscosidad de diferentes fracciones de petróleo mediante el uso de 3 instrumentos:

a) Viscosímetro Universal Saybolt (viscosidad cinemática): se introducen 60 mL de muestra en el recipiente propio del viscosímetro, se quita el tapón y se mide el tiempo de caída de la muestra en segundos bajo condiciones específicas de temperatura.

b) Viscosímetro de Ostwald (viscosidad cinemática): se introduce la sustancia en un capilar de espesor conocido y se mide el tiempo en segundos que tarda la sustancia en fluir a través del tubo. La medición se realiza para varias temperaturas.

La viscosidad cinemática se calcula mediante la expresión

$$v = Ct$$

Donde

C = factor que depende del capilar

t = tiempo

c) Viscosímetro de torque (viscosidad dinámica): la muestra se introduce en el cilindro del viscosímetro, se escoge un espárrago (según la muestra a analizar) , se fija una velocidad de rotación y se registra el valor de la viscosidad.

Índice de refracción (Norma ASTM D 1218):

Se determina el índice de refracción de varias fracciones del petróleo mediante el uso de un refractómetro.

Presión de vapor de productos de petróleo mediante el método de Reid (Norma ASTM D 323):

Se determina la presión de vapor Reid de dos muestras de productos petroleros.

Nota: el estudiante debe consultar en el manual respectivo las Normas ASTM antes mencionadas.

Cuestionario

1. Dibujar cualitativamente una curva de destilación ASTM
2. Definir el factor de caracterización de un crudo o fracción
3. Definir viscosidad cinemática y viscosidad dinámica.
4. ¿Es la presión de vapor Reid una medida exacta de la presión de vapor del producto ensayado?. Justifique su respuesta..

Bibliografia

- 1.Types of Petroleum Oils (<http://www.Oil Program, US EPA.htm>),(2003).
- 2.Hobson, G. D., “Modern Petroleum Technology”, 4thed., Applied Science Publish Ltd., Great Britain (1975).
- 3.Selection of a characterization scheme for hydrocarbon system in process simulators (<http://www. Oil industry.pdf.htm>), (2003).
- 4.Speight, J.G. (2001). Handbook of Petroleum Analysis.John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey.
- 5.Speight, J.G. (2002). Handbook of Petroleum Product Analysis.John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey.

Procesos de refinación. Craqueo catalítico de fracciones de petróleo

Objetivos

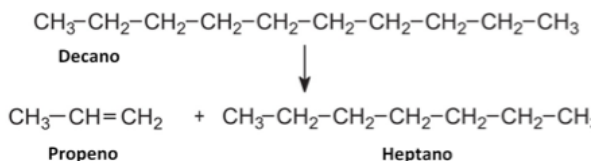
-Conocer el diseño y operación de un reactor de craqueo catalítico a escala de laboratorio.

-Calcular la selectividad y rendimiento en etileno, y la conversión de la alimentación en la reacción de craqueo.

-Determinar el calor de la reacción de craqueo mediante un balance de energía en el sistema.

Introducción

El craqueo, como su nombre indica, es un proceso en el que las moléculas grandes de los hidrocarburos se descomponen en otras más pequeñas y más útiles, por ejemplo:



Los productos del craqueo, tales como eteno, propeno, buta-1,3-dieno y alquenos C4, se usan para hacer muchos productos químicos importantes. Otros, como los alcanos ramificados y cíclicos se añaden a la fracción de gasolina, obtenida a partir de la destilación de

petróleo crudo, para mejorar el índice de octano [1-4]. El craqueo puede llevarse a cabo a altas temperaturas, por dos procesos:

1. Craqueo con vapor que produce altos rendimientos de alquenos.
2. Craqueo catalítico en el que se emplea un catalizador y produce altos rendimientos de alcanos ramificados y cíclicos.

El craqueo catalítico fue revolución a principios de los años 1960 con el advenimiento de la Zeolita que contiene los catalizadores de fluidos de craqueo. Los dos componentes principales de catalizadores de craqueo son las Zeolita Y y la matriz. La función de la matriz es comprobar la validez de romper las moléculas grandes y adsorber Ni y V preferentemente con el fin de proteger la zeolita Y de la partícula del catalizador [5].

A este respecto, la Zeolita Y desaluminada crea una porosidad secundaria formada durante la destrucción parcial de la armazón de la zeolita y la formación de mesoporos que facilitan la difusión de moléculas más grandes en los canales zeolíticos. Las Zeolitas presentan una mejor estabilidad hidrotérmica [7]. Esta zeolita mejora significativamente el número de octano de la gasolina en el craqueo catalítico.

Reactivos

Fracción de petróleo a craquear

Catalizador para craqueo catalítico (zeolita, arcilla)

Materiales

Reactor tubular de 28 cm de longitud y 1 cm de diámetro

Bomba Milton Roy tipo NSI-33R 1/30 hp

Reostato Powerstat tipo 116B

Horno Tube Furnace 21100

Integrador Hewlett Packard 3395

Cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 Series II

Columna empacada Alltech vz-10

Cinta de calentamiento

Termopar

Procedimiento

La práctica es demostrativa. Cada grupo de laboratorio oirá las explicaciones del instructor acerca del proceso, y se tomarán los siguientes datos de una experiencia que se realizará en el momento de la práctica: flujo volumétrico, densidad y factor de caracterización de la alimentación, temperatura de entrada de la alimentación, temperatura de salida de la alimentación (se tomará igual a la del reactor), flujo volumétrico, densidad y factor de caracterización del condensado a la salida, calor entregado por el horno, análisis de los gases de salida. El último de los datos mencionados será dado por el instructor a partir del cromatograma del producto gaseoso. No se pretende que los alumnos interpreten dicho cromatograma.

Cuestionario

1. Escriba el balance de materia y energía en el sistema estudiado.
2. Justifique la distribución de productos en base al mecanismo propuesto para la reacción de craqueo catalítico.
3. Señale las diferencias principales entre el proceso de la práctica y el proceso a industrial para la producción de oleínas.

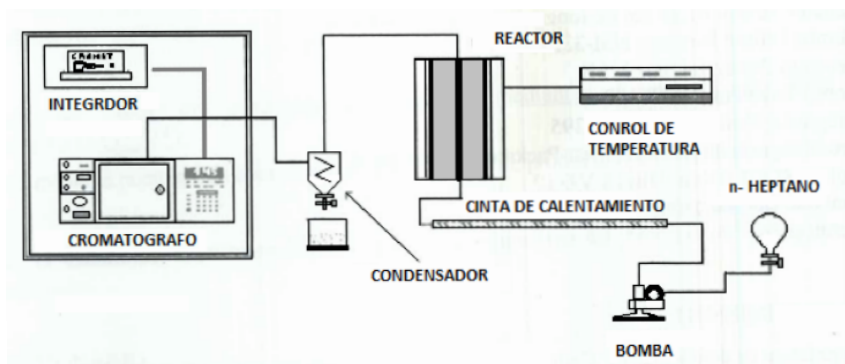


Figura 5. Diagrama de un equipo de craqueo catalítico

Bibliografia

- [1] Barajasa, J.R.H., Roman, R.V., and Sotelo, D.S., (2006), "Multiplicity of steady states in FCC units: effect of operating conditions", - *Fuel*, 85, 849-859.
- [2] Reza Sadeghbeigi, (2000), "Fluid Catalytic Cracking Handbook Design, Operation and Troubleshooting of FCC Facilities", Elsevier Inc.
- [3] Magee, J. S., and Mitchell, M. M., (1993), "Fluid Catalytic Cracking Science and Technology", Elsevier, Amsterdam, .
- [4] Wilson, J.W., (1997), "Fluid Catalytic Cracking Technology and Operation", Pennwell, Tulsa, .
- [5] Habib, E.T., Zhao, X., Yaluri, G., Cheng, W.C., Boock, L.T., Gilson, J.-P., in: Guisnet, M., Gilson, J.-P. (Eds.), (2002), "Zeolites for Cleaner Technologies", Imperial College Press, London, , p. 105.
- [6] Corma, A., Fornes, V., Martinez, A. , Melo, F.V. , Pallota, O. , in: Grobet, P., Mortier, W.J., Vansant, E.F., Schulz-Ekloff, G. (Eds.), (1988), "Innovation in Zeolite Materials Science", *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 37, Elsevier, Amsterdam, , p. 495.
- [7] Sie, S.T., in: Jansen, J.C., Stocker, M., Karge, H.G., Weitkamp, J. (Eds.), (1994), "Advanced Zeolite Science and Applications", *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 85, Elsevier, Amsterdam, , p. 587.

Biografía

Kerly Dávila

Es graduada como Bioquímica Farmacéutica y posgraduada del programa de Maestría en Bioquímica Clínica de la Universidad Estatal de Guayaquil. Se desempeña como investigador y profesor de la Facultad de Ciencias Químicas y de la Salud de la Universidad Técnica de Machala, Ecuador. Su línea de Investigación son las áreas de Química Analítica, Bioquímica y Química Inorgánica.

Lenys Fernández

Dra. en Química Aplicada, profesora Titular de Universidad Simón Bolívar (Caracas- Venezuela). Experiencia en liderazgo de grupos de investigación multidisciplinarios, dirección de unidades académica universitarias, así como en asesoramiento en la creación de programas de cuarto nivel en el área de Química. Investigación en Química Electroanalítica y Análisis Instrumental; enmarcada en el desarrollo de Biosensores Electroquímicos, nuevas técnicas de introducción de muestras en Espectroscopia de Absorción Atómicas para en análisis de metales pesados, métodos electroanalíticos para determinación de metales, la aplicación y acoplamiento de Espectroscopia Uv-Vis, Espectroscopia, IR, Microscopia Electrónica y Difracción de Rayos X en la caracterización molecular y superficial de la materia en el área de Electroanálisis, arbitro de revistas especializadas indexadas en el Science Citation Index. Autora de cuarenta artículos científicos, tres

capítulos de libros, sesenta y seis asistencias a congresos internacionales y cinco premios por los mejores trabajos de investigación a nivel de doctoral. Experiencia de veinte un años en el ámbito científico-académico en el área mencionada.

Química aplicada en procesos industriales

Se terminó de imprimir en marzo de 2016 en la
imprenta de la UTMACH, calle Loja y 25 de Junio
(campus Machala)

Esta edición consta de 300 ejemplares.

www.utmachala.edu.ec

El programa de Reingeniería del Conocimiento en la Universidad Técnica de Machala (UTMACH) es un modelo emergente de gestión de la investigación que promueve saberes científicos con pertinencia social. Desde el Vicerrectorado Académico impulsamos la investigación colectivista, donde docentes y estudiantes se engranan en la construcción y divulgación del resultado de sus ejercicios pedagógicos, heurísticos y de vinculación social, en aras de contribuir con el fortalecimiento de nuestras ventajas comparativas y competitivas a nivel transfronterizo.

Mediante este programa estratégico la UTMACH impacta sus imaginarios respecto a la relación de la docencia con la investigación, muestra de ello es la presente obra donde se cristaliza el empoderamiento y profesionalismo de sus actores y redes al servicio de la formación crítica de profesionales de avanzada.

En la UTMACH seguimos conquistando el conocimiento a través de la investigación, por ello en cada acción emprendida *proyectamos nuestra historia*.

Ing. Amarilis Borja Herrera, Mg. Sc.
VICERRECTORA ACADÉMICA



ISBN: 978-9978-316-84-9



9 789978 316849