



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

---

**FACULTAD DE INGENIERIA  
DIVISION DE INGENIERIA EN CIENCIAS DE LA TIERRA**

**"PRINCIPIOS DE QUIMICA DE LOS HIDROCARBUROS"**

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
**INGENIERO PETROLERO**  
P R E S E N T A :  
**JESUS ROBERTO HERNANDEZ JIMENEZ**

DIRECTOR DE TESIS:  
ING. GERARDO PACHECO HERNANDEZ



CD. UNIVERSITARIA, MEXICO, D.F.

2005



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

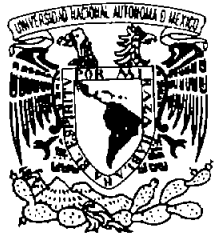
Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: JOSÉ R. HERNÁNDEZ

FECHA: 28/ MAYO - 05

FIRMA: [Signature]

Jiménez



FACULTAD DE INGENIERÍA  
DIRECCIÓN  
60-I-325

UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**SR. JESÚS ROBERTO HERNÁNDEZ JIMÉNEZ**  
**Presente**

En atención a su solicitud, me es grato hacer de su conocimiento el tema que propuso el profesor Ing. Gerardo Pacheco Hernández y que aprobó esta Dirección para que lo desarrolle usted como tesis de su examen profesional de Ingeniero Petrolero:

**PRINCIPIOS DE QUÍMICA DE LOS HIDROCARBUROS**

- RESUMEN
- INTRODUCCIÓN
- I ANTECEDENTES
- II SOLUCIONES Y REACCIONES EN SOLUCIÓN ACUOSA
- III EMULSIONES Y SUSPENSIONES
- IV QUÍMICA ORGÁNICA
- V HIDROCARBUROS
- VI PRINCIPALES DERIVADOS OXIGENADOS DE LOS HIDROCARBUROS
- VII ELEMENTOS DE REFINACIÓN Y TRATAMIENTOS DE GAS
- VIII ELEMENTOS DE PETROQUÍMICA
- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES
- APÉNDICES

Ruego a usted cumplir con la disposición de la Dirección General de la Administración Escolar en el sentido de que se imprima en lugar visible de cada ejemplar de la tesis el título de ésta.

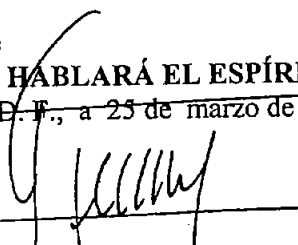
Asimismo, le recuerdo que la Ley de Profesiones estipula que se deberá prestar servicio social durante un tiempo mínimo de seis meses como requisito para sustentar examen profesional.

Atentamente

**"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"**

Cd. Universitaria, D. F., a 23 de marzo de 2004

EL DIRECTOR

  
M. en C. GERARDO FERRANDO BRAVO

GFB:LAGC\*gtg  


Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Ingeniería  
División de Ingeniería en Ciencias de la Tierra

Tesis:

**"Principios de Química de los Hidrocarburos"**

Presentada por:

Hernández Jiménez Jesús Roberto

Dirigida por:

Ing. Gerardo Pacheco Hernández

Jurado:

Presidente: Ing. Manuel Villamar Viguera

Vocal: Ing. Gerardo Pacheco Hernández

Secretario: Ing. Blanca Margarita Arroyo Ventura

1er Suplente: Ing. Guadalupe Contreras Ordaz

2do Suplente: Ing. Félix Núñez Orozco

## *Agradecimientos*

*Agradezco a Dios mi creador por terminar una meta más de tantas, de las cuales me tiene destinadas.*

*Doy gracias a la Universidad Nacional Autónoma de México por ser mi "Alma Mater".*

*A mis Profesores del Anexo de Ingeniería por darme esa tenacidad de culminar, y a los Profesores de la carrera, en especial al Ing. Gómez Cabrera, a la Quím. Lupita, al Ing. Gerardo Pacheco, al Ing. Félix, a la Ing. Blanca y al Ing. Villamar por respaldarme en este trabajo y dedicarme gran parte de su tiempo.*

*Agradezco a mi Mama Lupe y mi Papa Pepe la oportunidad de estudiar y creer en Mí, y sobre todas las cosas dedico esta Tesis a mi Madre quien siempre ahí sabido estar conmigo y como reflejo de su gusto por esta ciencia.*

*A Grissel, Dulce y a la Familia Hernández Barragán, agradezco todas las intenciones y atenciones que se han tomado durante mi formación y por llegar conmigo a esta meta.*

*A mi Mama Maria (abuelita) por estar pendiente en cada paso que doy. A mi Tío Víctor por orientarme en la decisión de estudiar la carrera de Ingeniero Petrolero y ser un gran respaldo.*

*A mis compañeros Antelmo, Ayde Coronado, Corredor, Daniel, Fidel, Gabriel, Jorge Iván Boss, Iván, Luis Armando, Octavio, Nacho, Nagel, Ubaldo y Vicuña, por compartirme su amistad y conocimientos. En especial al CALFI por ayudarme desinteresadamente para aprobar mi examen de Ingles.*

*Y por ultimo al IMP, a PEMEX región norte, por ayudarme a realizar esta Tesis.*

# ÍNDICE

<b>CONTENIDO</b>		<b>Pag.</b>
<b>Resumen</b>		<b>iii</b>
<b>Introducción</b>		<b>v</b>
<b>Capítulo I</b>	<b>Antecedentes.</b>	<b>1</b>
I-1	Clases de materia. Sustancias puras y mezclas. Elementos y compuestos. Mezclas.	3
I-2	Las fases de la materia. Fases. Fuerzas Intermoleculares.	7
<b>Capítulo II</b>	<b>Soluciones y Reacciones en solución acuosa.</b>	<b>17</b>
II-1	Soluciones. Definición. Tipos de soluciones. Unidades de concentración. Electrólitos. Ácidos y Bases.	19
II-2	Reacciones en solución acuosa. Reacciones ácido-base. Reacciones de precipitación. Solubilidad. Reacciones de formación de complejos.	31
<b>Capítulo III</b>	<b>Emulsiones y Suspensiones.</b>	<b>49</b>
III-1	Emulsiones. Definición. Propiedades de una emulsión. Teoría de las emulsiones. Características físicas de emulsiones de petróleo crudo.	51
III-2	Suspensiones. Suspensión. Componentes de una suspensión. Preparación de suspensiones. Calidad de las suspensiones. Geles.	62
<b>Capítulo IV</b>	<b>Antecedentes de química orgánica.</b>	<b>67</b>
IV-1	Antecedentes de Química Orgánica. Definición y diferencias. Tipos de representación de compuestos orgánicos. Grupo funcional. Isomería.	69
<b>Capítulo V</b>	<b>Hidrocarburos.</b>	<b>85</b>
V-1	Hidrocarburos. Clasificación de Hidrocarburos.	87
	Parte I. Alifáticos (Hidrocarburos Saturados).	89
	Alcanos o Parafinas. Alquilos. Halogenuros de Alquilo.	
	Parte II. Alifáticos (Hidrocarburos Insaturados).	104
	Alquenos u Olefinas. Alquinos o Acetilénicos.	
	Parte III. Hidrocarburos Alicíclicos.	109
	Cicloalcanos.	
	Parte IV. Aromáticos (Compuestos de Cadena Cerrada).	112
	Aromáticos y Alifáticos. Benceno (Compuesto Aromático Típico). Hidrocarburos Aromáticos-Alifáticos (Arenos). Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos o polinucleares. Importancia de los Hidrocarburos.	

CONTENIDO		Pag.
<b>Capítulo VI</b>	<b>Principales derivados oxigenados de los hidrocarburos.</b>	<b>127</b>
VI-1	Principales Derivados Oxigenados de los Hidrocarburos. Alcoholes. Fenoles. Aldehídos y Cetonas. Aldehídos. Cetonas. Ácidos Carboxílicos. Derivados Funcionales de los Ácidos Carboxílicos.	129
<b>Capítulo VII</b>	<b>Elementos de refinación y Tratamiento de gas.</b>	<b>147</b>
VII-1	Elementos de Refinación. Generalidades. Clasificación del petróleo crudo. Procesos de refinación. Parte I. Separación. Destilación. Parte II. Procesos de transformación. Procesos de descomposición (Procesos Térmicos). Procesos de descomposición (Procesos catalíticos, sin presencia de Hidrógeno). Procesos de descomposición. (Procesos Catalíticos en presencia de Hidrógeno). Parte III. Procesos de Tratamiento Físico y Químico. Tratamiento Químico. Tratamiento Físico. Parte IV. Procesos de Síntesis. Alquilación.	149 159 169
VII-2	Tratamiento de Gas. Complejo Procesador de Gas. Planta Endulzadora de Gas Amargo (Planta Girbotol). Planta de Azufre. (Unidad Recuperadora de Azufre, SRU). Planta de Recuperación de Etano y Fraccionamiento de Licuables (Criogénica). Planta Desisobutanizadora CO. Procesadora (Ejemplo General). Principales productos obtenidos del Proceso de Refinación del Petróleo Crudo y Tratamiento de las Fracciones.	217 243
<b>Capítulo VIII</b>	<b>Elementos de petroquímica.</b>	<b>245</b>
VIII-1	Elementos de Petroquímica. Origen de los hidrocarburos básicos en la Petroquímica. Productos Petroquímicos de la Primera Etapa. Materias Primas Petroquímicas a partir de los Hidrocarburos Vírgenes (Segunda Etapa). Productos Derivados de los Hidrocarburos Petroquímicos Básicos. Polímeros a partir del Aceite. Aplicaciones de los Productos Petroquímicos. Gasolina. Oxigenantes de la gasolina.	247
<b>Apéndice 1</b>	<b>Proceso de Separación, Control, y Medición.</b>	<b>275</b>
<b>Apéndice 2</b>	<b>Lecturas Recomendadas.</b>	<b>293</b>
<b>Conclusiones y Recomendaciones.</b>		<b>297</b>
<b>Bibliografía.</b>		<b>301</b>



## **RESUMEN**

Desarrollar una tesis, que sirva como texto, surge como una respuesta a la necesidad de contar con material didáctico de apoyo para los alumnos de un curso de Química de los Hidrocarburos y que sirva como material de consulta para todo profesionalista no experto en el área de la química que requiera comprender de manera clara y concisa los principios teóricos que rigen los procesos de transformación del petróleo. A partir del cual se fabrican productos de importancia energética, de alto valor económico y de elevado consumo nacional.

En la explotación del petróleo, una rama de la industria extractiva primaria del país, resulta evidente que los conceptos químicos relacionados con la industria petrolera, tienen una gran trascendencia en la formación profesional de los estudiantes de la Ingeniería del Petróleo.

El contenido de esta Tesis no permite cubrir todos los temas relevantes de la química que se requieren en la Ingeniería Petrolera. En su desarrollo se encontró una gran cantidad de información que no se ha recopilado y que es de gran interés para los estudiosos de la ingeniería del petróleo, por lo que se considera que es importante que se escriban muchos más textos que amplíen la bibliografía, y que además de servir como obras de consulta, permitan documentar el desarrollo de la Ingeniería de Explotación en México.

# INTRODUCCIÓN

A pesar de la creciente importancia de la explotación racional y el mejor aprovechamiento de los hidrocarburos, existen pocos textos que traten los principios químicos involucrados en este campo en forma adecuada. De los libros existentes, la mayoría está dedicada a profesionales con conocimientos previos de química y, además, muchos de ellos se encuentran escritos en un lenguaje poco claro o con una mezcla indiscriminada de términos sistemáticos y técnicos. Por lo tanto, esta Tesis se desarrolló teniendo en cuenta la aplicación de conceptos químicos, en un lenguaje accesible a los estudiantes de licenciatura con antecedentes de química general, y suple en parte la carencia de un libro que compile, de manera clara y ordenada, algunos de los conceptos fundamentales de la química, y de las herramientas que esta ciencia puede ofrecer al Ingeniero para desarrollar su criterio y en la toma de decisiones acertadas. Así, la misma complejidad de la Ingeniería Petrolera ha obligado a reunir en un solo texto un número considerable de conocimientos provenientes de diferentes disciplinas científicas y tecnológicas, ya que debe establecerse estrechas relaciones entre aspectos de la química, la fisicoquímica, la física, la ingeniería y los desarrollos tecnológicos.

Las dimensiones de esta Tesis no permiten cubrir todos los temas relevantes de la química que un Ingeniero pudiera necesitar. El texto está pensado teniendo en cuenta que puede ser el primero de este tipo con el que tenga contacto un estudiante con conocimientos elementales de química, y puede constituir el punto de partida para que aborde textos especializados acerca de algún tema en particular.

Se ha elegido la secuencia de presentación de los temas de tal manera que en los primeros se aborden temas de carácter general, dejando la integración de los mismos hasta los dos últimos capítulos. En cada capítulo se ha hecho énfasis en aquellos conceptos que son importantes para establecer criterios sobre el comportamiento de los compuestos sujetos a determinadas condiciones. También se utilizan como ejemplos compuestos o sistemas de interés común o de importancia industrial, de forma tal que se facilite el conocimiento de las estructuras y los enlaces de la materia y la asimilación de conceptos complicados al relacionarlos con ejemplos útiles. Para el desarrollo de esta Tesis se ha empleado material recopilado, ordenado y complementado de algunas de las principales áreas de la química, utilizando para ello documentos tanto científicos como técnicos, tales como libros de texto, normas, manuales técnicos, artículos de revistas especializadas, resultados analíticos y páginas de internet especializadas.

## **Introducción**

---

El capítulo I es una introducción a la materia y sus formas de presentación en la naturaleza. Se detallan, además, las fuerzas químicas de enlace que permiten explicar el comportamiento de la materia según la fase en la cual se encuentre. En el capítulo II se desarrollan los conceptos sobre soluciones, básicamente acuosas, ya que son el punto de partida para entender los fenómenos asociados con el comportamiento de la materia en solución y de las soluciones mismas.

El capítulo III analiza la teoría de sistemas bifásicos, como las suspensiones y las emulsiones, haciendo énfasis en los factores que afectan su estabilidad.

El capítulo IV introduce al estudiante en el estudio de la química orgánica. Se establecen la clasificación genérica y los principios de estructura y reactividad de los compuestos orgánicos. En los capítulos V y VI se presentan la nomenclatura sistemática de los hidrocarburos, sus propiedades físicas y químicas y la importancia de cada una de las familias genéricas.

En el capítulo VII se hace uso de todo el conocimiento adquirido en los anteriores capítulos para dar un bosquejo general de los procesos de separación de los componentes del petróleo crudo y del gas natural. Se ha comenzado estableciendo los fundamentos teóricos que rigen cada proceso y el objetivo del mismo, explicado en un lenguaje químico sencillo. Se ha acompañado cada proceso de un diagrama de flujo que permita entender de forma clara lo que sucede en cada una de sus etapas. Debe hacerse énfasis en que el lector puede encontrar más datos y conceptos de los que tal vez necesite, pero esto mismo constituye una ventaja adicional de este texto, al servir como una guía rápida o como un libro de consulta.

El capítulo VIII trata de los procesos petroquímicos de manera general y se da una atención especial al tema de la gasolina. Se finaliza con una serie de esquemas que permiten seguir productos petroquímicos hasta su destino final como producto terminado.

Por último, cabe mencionar que la bibliografía indica aquellas referencias que son más adecuadas para cada capítulo y en donde se han extraído los datos mencionados a lo largo del capítulo referido.

## CLASES DE MATERIA

### SUSTANCIAS PURAS Y MEZCLAS

Una sustancia pura se limita únicamente a las sustancias con composición química fija invariable y homogénea, aunque se presenten procesos con cambio de fase. Así, el agua pura es agua y nada más aunque se encuentre como hielo, agua líquida o vapor de agua. Es característico de una sustancia pura que la temperatura a la cual se lleva a cabo un cambio de fase (fusión, ebullición, sublimación, etc.) permanezca constante durante el cambio, si la presión se mantiene fija.

Una mezcla es una combinación física de dos o más sustancias puras. A veces una mezcla puede identificarse a simple vista, por ejemplo, se puede ver que un pedazo de granito es una mezcla de granitos de diferentes componentes como cuarzo blanco, mica negra y feldespato rosáceo. Algunas mezclas no pueden ser identificadas como tales mediante la simple observación, como el agua con sal, que parece agua pura. En el cambio de fase la temperatura de una mezcla, a diferencia de la de una sustancia pura, no permanece constante, ésta cambia algunas veces de forma gradual y otras abruptamente.

### ELEMENTOS Y COMPUESTOS

Hay dos clases de sustancias puras (vea la **Figura 1.1**): elementos y compuestos. Los *elementos* son sustancias fundamentales simples. Los *compuestos* son sustancias complejas que constan de dos o más elementos unidos químicamente. Un compuesto puede separarse, o descomponerse, en sus elementos constituyentes, pero los elementos no se fragmentan en sustancias más simples y fundamentales.

Aunque es cierto que las partículas más pequeñas constitutivas de un elemento (sus átomos) pueden desintegrarse en fragmentos más pequeños, un conjunto de tales tipos de fragmentos no puede ensamblarse en una sustancia que pueda observarse y medirse.

Se conocen unos 114 elementos, de los cuales cerca de 90 se encuentran en estado natural en la Tierra. Un elemento se representa a menudo mediante una abreviación conocida como símbolo químico, el cual consta de una o dos letras tomadas del nombre del elemento. La primera letra de un símbolo químico siempre es mayúscula y es la primera letra de su nombre en latín.

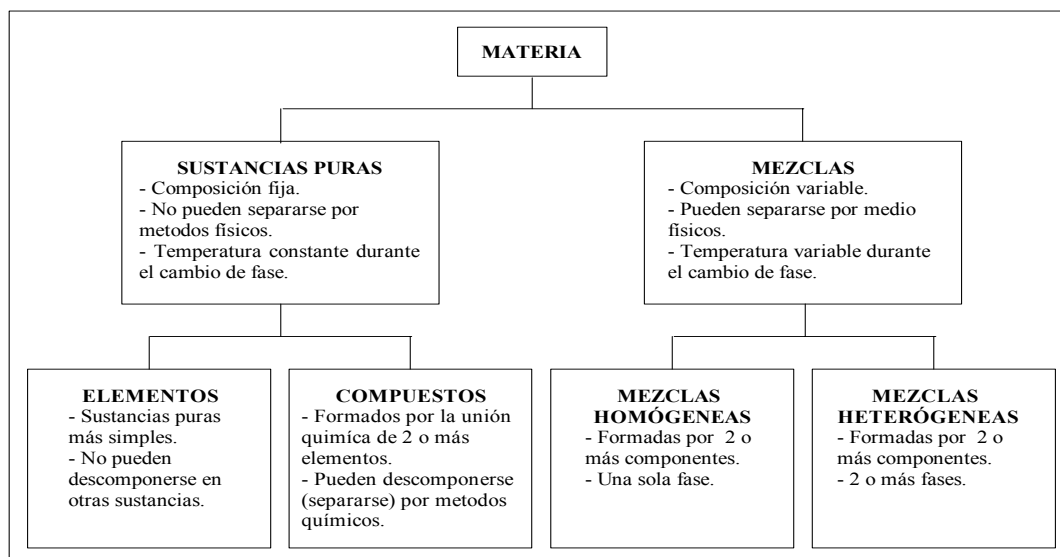


Figura 1.1 Clasificación de la materia.

Un compuesto se representa a menudo mediante una abreviatura química compuesta de los símbolos de sus elementos. Así por ejemplo, NaCl (Cloruro de sodio), H<sub>2</sub>O (Óxido de hidrógeno), CH<sub>4</sub> (Tetrahidruro de carbono) y H<sub>2</sub>S (Sulfuro de hidrógeno), se denominan fórmulas químicas.

La separación de un compuesto en sus elementos es un proceso químico, mientras que la separación de los componentes de una mezcla se puede realizar físicamente. Por ejemplo, el agua con sal de mesa puede separarse físicamente hirviéndola (el agua se evapora y queda la sal en el recipiente). Pero si quisiéramos obtener los elementos constituyentes del residuo, la sal común, se requerirían métodos químicos para separar ésta en los elementos sodio (Na) y cloro (Cl).

Es importante saber que los compuestos no son mezclas, porque no son separables por medios físicos y, además, tienen composiciones fijas características, mientras que la composición de una mezcla es variable. Así por ejemplo, la composición en masa del compuesto cloruro de sodio siempre es 39.34 % de sodio (Na) y 60.66 % de cloro (Cl), en cambio, la composición de una mezcla puede variar en un rango amplio, como la mezcla de agua con etanol, que se mezclan en todas proporciones.

## MEZCLAS

Las sustancias puras que pueden encontrarse en la superficie terrestre como tales son muy pocas, por lo que el hombre ha tenido que estudiar y conocer las propiedades de las mezclas, que es lo que abunda, ya sea para separarlas o para producirlas con ciertas características.

## Mezclas Homogéneas

Las mezclas homogéneas tienen las mismas propiedades físicas y químicas en cualquier parte de ellas. Así, las soluciones son mezclas homogéneas y constan de una sola fase. Entre las soluciones están las salmueras, la gasolina, el bronce, el diesel y el aire. Una solución puede ser sólida, líquida o gaseosa, y sus componentes pueden ser elementos o compuestos. Al componente más abundante se le llama *disolvente* y a los demás se les llama *solutos*.

## Mezclas Heterogéneas

Una mezcla heterogénea tiene dos o más fases. Entre éstas están las mezclas de arena y agua, burbujas de aire y agua, y polvo y aire.

Cuando las partículas comparativamente grandes, tales como granos de arena se mezclan con el agua, el sistema resultante es evidentemente heterogéneo. Las fases arena y agua se pueden ver individualmente y se separan rápidamente por gravedad, la arena, más densa, se va al fondo. Si las partículas no se van al fondo pero pueden distinguirse de alguna manera, el sistema es también heterogéneo, como en los casos de una suspensión y una emulsión.

Cuando partículas más pequeñas, como las moléculas de sal, se dispersan en el agua, las partículas dispersas no van al fondo y además son invisibles al ojo humano. En este caso se forma una mezcla homogénea.

### ➤ Suspensión

Una suspensión es un sistema heterogéneo de dos fases, donde la fase que se encuentra en mayor proporción se denomina *fase dispersante* o *fase continua* y la fase que se encuentra en menor proporción se llama *fase dispersa* o *fase discreta* y esta fase se encuentra distribuida uniformemente dentro de la fase dispersante. Ejemplos de suspensiones son el coloide y el gel.

- Coloide

Entre las categorías heterogénea y homogénea hay un área intermedia: la dispersión coloidal, o simplemente coloide. Aquí las partículas dispersas son a veces demasiado pequeñas para poder verlas individualmente, a menudo incluso bajo el microscopio, pero son más grandes que las moléculas.

La línea divisoria entre las soluciones y los coloides o entre éstos y las mezclas no está definida, puesto que muchas de las características de tales sistemas se comparten mutuamente. En consecuencia, la clasificación es frecuentemente difícil. Considerando el tamaño de partícula del soluto de una mezcla homogénea, cuando es de menos de 10 nm ( $10 \times 10^{-9}$  m) es una solución ordinaria, si se encuentra entre 10 a 10,000 nm ( $10 \times 10^{-9}$  m a

$10 \times 10^{-6} \text{ m}$ ) se tiene un sistema coloidal, si el tamaño promedio de las partículas de la mezcla es mayor que en el caso de los coloides hablamos de suspensiones, que son una mezcla heterogénea.

Las partículas dispersadas de un coloide no sedimentan, ni pueden separarse por filtración ordinaria. Una partícula coloidal típica es menor de  $10^{-6} \text{ m}$ . Las partículas coloidales pueden constar hasta de cientos de miles de átomos o de moléculas. Diferentes tipos de coloides incluyen el *sol* (una dispersión de partículas sólidas en un líquido), la *emulsión* (una dispersión de gotitas líquidas en otro líquido), *el humo* (partículas sólidas dispersadas en un gas), *la niebla* (gotitas líquidas en un gas). Los humos y las nieblas también se llaman *aerosoles*.

- **Gel**

Otro tipo de coloide es el gel; en éste tanto la fase dispersa como la dispersante se extienden continuamente a través del sistema. En un gel la fase dispersa forma finos filamentos o delgadas rejillas que atrapan la fase dispersante en una estructura semirígida. Las gelatinas son ejemplos de geles. La estructura tridimensional de la fase dispersa en algunos geles puede interrumpirse temporalmente mediante la aplicación de una fuerza o agitación, entonces, dicho gel forma un sol que ya no es viscoso o semirrígido y que puede fluir fácilmente. Si se deja de perturbar, el sistema reformará el gel. Este fenómeno se conoce como *tixotropía*. Algunas pinturas son geles tixotrópicos, son viscosas y espesas en el envase; “licuan” cuando se sumerge una brocha, y se espesan en la brocha disminuyendo el goteo; licuan cuando se aplican a la pared o al cielo raso, como para que la aplicación sea suave, y se vuelven viscosas una vez más en la superficie pintada, donde se secan sin “correrse” ni gotear.

**LAS FASES DE LA MATERIA****FASES**

En determinada muestra de materia, pura o no, una fase se define como una región en la que todas las propiedades químicas y físicas son uniformemente las mismas, es una región de un sistema distinguible de las otras partes del mismo. Un sistema compuesto de agua líquida y uno o más cubos de hielo tiene dos fases. Si al agua se añade aceite lubricante, los dos líquidos no se mezclan prácticamente, resultando así un sistema de dos fases líquidas, mientras que el alcohol y el agua se mezclan totalmente, produciendo sólo una fase. Una fase puede ser líquida, sólida o gaseosa. Es posible casi cualquier combinación de todas ellas, excepto que en un sistema gaseoso no puede haber más de una fase; todos los gases se mezclan completamente, produciendo una sola fase.

A la forma en la que se presenta la materia se le denomina *fase*. Una simple contemplación revela la existencia de tres “estados de agregación molecular” de la materia, tres formas en que se presenta ésta, o tres fases: fases sólida, líquida y gaseosa. Una observación más detenida muestra que algunos materiales pueden existir en distintas formas cristalinas aunque no haya cambiado su estado de agregación, por ejemplo, el carbono puede presentarse como diamante, grafito o fulereno.

**La fase sólida**

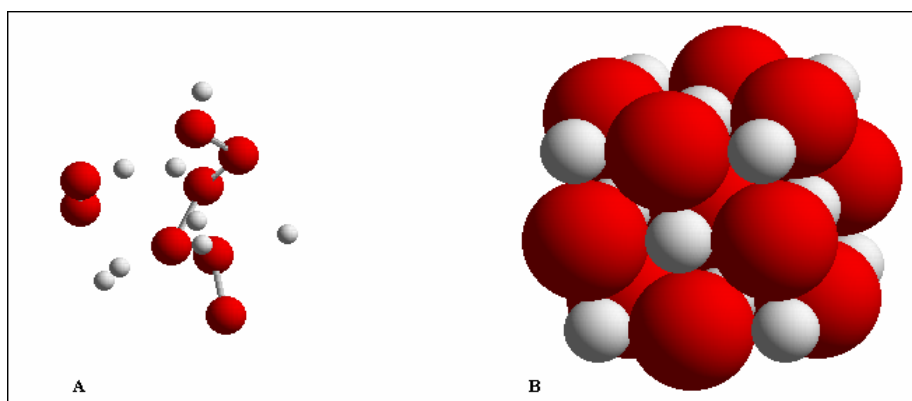
Los sólidos puros pueden tener sus partículas dispuestas de una forma ordenada, como los cristales (cuarzo, acero, calcita), o de una forma desordenada, como el vidrio (vea la **Figura 1.2**). También existen finos polvos amorfos (sin forma), pero en muchos casos no son otra cosa que cristales finamente triturados (como las zeolitas, que se usan como catalizadores y son cristales de silicoaluminatos).

Los cristales se forman por la influencia de enlaces iónicos y covalentes, y fuerzas de van der Waals. En los cristales compuestos de iones, la estructura (y de ahí la apariencia externa del cristal, su morfología) está determinada, en gran medida, por el problema geométrico de empaquetar iones de distintos tamaños en un ordenamiento tridimensional, simétrico y eléctricamente neutro. La rigidez y los elevados puntos de fusión de esos sólidos se puede atribuir a la dificultad de romper simultáneamente grandes cantidades de enlaces. En casi todos



los cristales hay imperfecciones en la uniformidad del ordenamiento y los cristales se fracturan cuando esos defectos aumentan y se extienden por efecto de la tensión.

Figura 1.2 A) Sólido amorfo. B) Sólido cristalino.



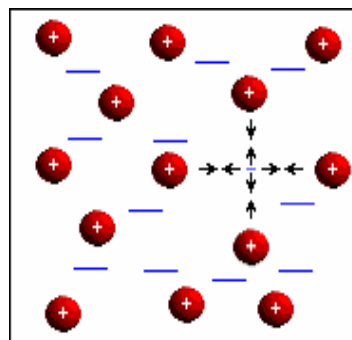
En los agregados de moléculas covalentes (denominados cristales moleculares) las moléculas forman ordenamientos periódicos y simétricos, pero que también pueden ser conglomerados amorfos (como la mantequilla), y con frecuencia se puede romper aplicando una pequeña cantidad de calor.

Cuando se calienta un sólido, sus partículas vibran con mayor amplitud, y a una temperatura determinada, el punto de fusión, pueden escapar de sus posiciones originales. La estructura del sólido puede no perderse totalmente. En el caso del agua, por ejemplo, el líquido se puede considerar como un conjunto de regiones heladas y regiones sin estructura. Las regiones heladas se están formando y dispersando continuamente, y aunque en un momento una molécula de agua puede estar en una región helada, en el siguiente puede estar en una región sin estructura.

### ➤ Metales

Los metales son sólidos policristalinos. Todos los metales son sólidos a condiciones ambientales, excepto el mercurio. Consisten en una serie de átomos inmersos en un “mar” de electrones de las capas de valencia (vea la **Figura 1.3**). Estos electrones podrán eliminarse con facilidad, mientras el resto de los electrones se adhiere firmemente al núcleo, esto es, forman una estructura de iones positivos y electrones “libres”. Los iones positivos constan del núcleo y de los electrones que no son de valencia. Debido a que los electrones de valencia tienen libertad para moverse dentro de la estructura metálica, forman la comúnmente llamada “nube” o “gas” electrónico.

**Figura 1.3** Representación esquemática de electrones libres en una estructura de núcleos positivos. El enlace metálico puede considerarse como una atracción entre los núcleos positivos y los electrones negativos libres.



Las conductividades eléctrica y térmica de los metales se deben a la movilidad de los electrones. La maleabilidad y la ductilidad (la capacidad de los cationes de moverse con la tensión y permanecer en las nuevas posiciones) se deben a la facilidad con que el “mar” de electrones se ajusta para permitir distintas disposiciones de los enlaces.

### La fase líquida

La fase líquida de la materia es un estado intermedio entre la sólida y la gaseosa, y está definido con menos rigidez que estas dos fases extremas. Sus características son intermedias entre las de los sólidos y los gases.

En los líquidos, las fuerzas de cohesión son moderadas. La “estructura” de un líquido hasta cierto punto es ordenada, y las moléculas pueden tener movimiento de traslación, pero no con tanta libertad como la de los gases. Los líquidos poseen un orden de corto alcance, o sea, que forman pequeños grupos ordenados de moléculas debido a las fuerzas de cohesión presentes. Algunas de las características relevantes de los líquidos son:

#### ➤ Presión de Vapor

Todos los líquidos tienen moléculas de vapor por encima de ellos y, a una temperatura determinada, las moléculas en el estado de vapor ejercen una presión definida que se conoce como *presión de equilibrio de vapor del líquido* o simplemente *presión de vapor*. La presión de vapor es independiente de la cantidad de materia en cada fase (propiedad intensiva) y depende de la temperatura. A una determinada temperatura las moléculas de los líquidos poseen una distribución de energías, llamada distribución de Boltzmann, cuyo efecto es que las moléculas en la superficie del líquido sean atraídas hacia el interior de éste, debido a las fuerzas de atracción intermolecular que experimentan. Así, para que una molécula de un líquido escape y se convierta en vapor, debe tener suficiente energía para vencer dichas fuerzas.

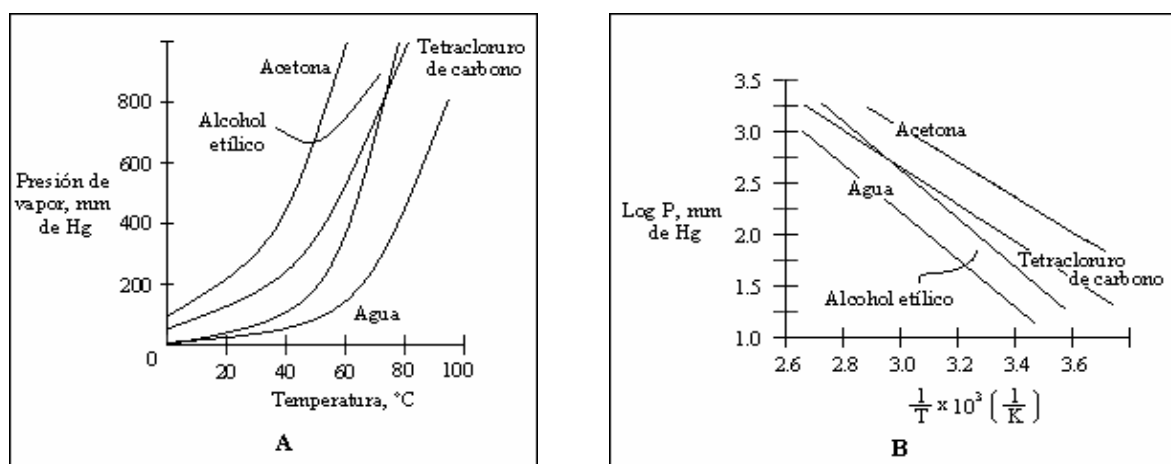


Figura 1.4 A) Curvas de presión de vapor para varios líquidos. B) Logaritmo de la presión de varios líquidos como función lineal del inverso de la temperatura absoluta.

En la termodinámica se utilizan ecuaciones exactas para evaluar la variación de la presión con la temperatura, así  $\Delta H_{\text{evap}}$ , la entalpia molar de evaporación para el líquido, se define como el calor necesario a presión constante para convertir en vapor un mol de líquido. Por supuesto, los compuestos con fuerzas intermoleculares mayores requieren más energía para la evaporación, como se muestra en la **Tabla 1**:

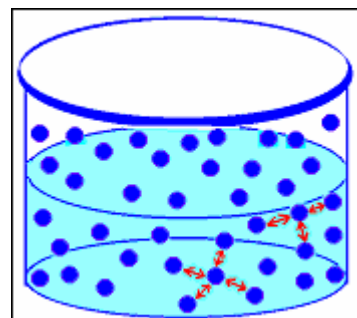
Tabla 1.1 DEPENDENCIA DE LA ENTALPIA MOLAR DE EVAPORACIÓN (cal/mol) DE LA TEMPERATURA PARA VARIOS LÍQUIDOS.				
T [°C]	Agua (H <sub>2</sub> O)	Alcohol Etilico (CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -OH)	Acetona (CH <sub>3</sub> -CO-CH <sub>3</sub> )	Tetracloruro de carbono (CCl <sub>4</sub> )
0	10,710	10,130	6,890	8,000
40	10,320	9,910	6,150	----
80	9,940	9,360	5,340	7,120
120	9,490	8,400	4,520	6,500
160	8,940	7,160	3,260	5,870
200	8,333	5,280	-----	5,040

Es preciso observar que, a una determinada temperatura, cuanto más grandes sean las fuerzas intermoleculares, tanto mayor será el valor de  $\Delta H_{\text{evap}}$ . En esta forma, a una determinada temperatura,  $\Delta H_{\text{evap}}$  es mayor para el agua que para el alcohol etílico debido a que el agua forma más enlaces de puentes de hidrógeno entre sus moléculas.

➤ **Tensión Superficial**

Las fuerzas que se ejercen en la superficie de un líquido sobre las moléculas superficiales no están balanceadas, esto provoca que las moléculas de la superficie sean atraídas hacia el seno del líquido con menor fuerza que las moléculas que se encuentran dentro del propio líquido, por lo tanto, la superficie de un líquido tiende a contraerse y la fuerza mensurable de atracción se conoce como tensión superficial, es decir, es el trabajo necesario para producir un incremento unitario del área superficial.

Figura 1.5 Fuerzas sobre una molécula en la superficie y una molécula en el interior del líquido.



Puesto que la tensión superficial de un líquido se debe a un desequilibrio de las fuerzas de las moléculas superficiales, depende poco de la naturaleza del vapor situado por encima de la superficie y mucho más de la atracción intermolecular entre las moléculas del líquido. Por tal razón, es de esperarse que los líquidos con más fuerzas intermoleculares tengan una mayor tensión superficial, como puede verse en la **Tabla 1.2**:

Compuesto	$\gamma$	Compuesto	$\gamma$
Agua	72.8	Alcohol metílico	22.6
Alcohol etílico	22.3	n-Octano	2.8
Acetona	23.7	n-Hexano	18.4
Tetracloruro de carbono	26.7	Bromuro de etilo	24.2
Benceno	28.9	Yoduro de etilo	29.9
Tolueno	28.4	Nitrobenceno	41.8

Al aumentar la temperatura, disminuye la tensión superficial de un líquido ya que se reduce la atracción intermolecular.

➤ **Viscosidad**

La capacidad de un líquido para fluir se mide por su viscosidad, cuanto mayor sea la viscosidad, menos móvil es el líquido. El vidrio y los polímeros fundidos son muy viscosos porque sus grandes moléculas se enredan. El agua es más viscosa que el benceno, pues sus moléculas se enlazan con más fuerza y dificultan el flujo. Las viscosidades disminuyen con el aumento de temperatura, debido a que las partículas se mueven más enérgicamente y pueden escapar con más facilidad de sus vecinas. El cambio de una molécula de una posición a otra implica la ruptura de enlaces débiles del tipo van der Waals.

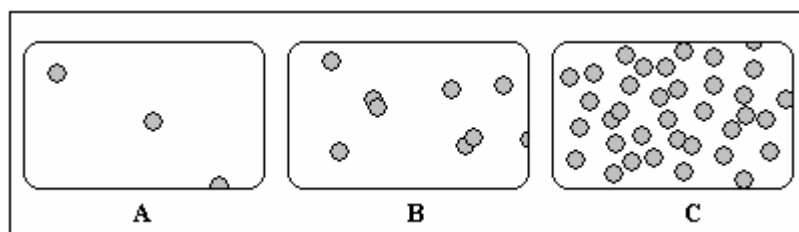
Compuesto	$\eta$	Compuesto	$\eta$
Agua	1.001	Alcohol metílico	0.56
Alcohol etílico	1.078	n-Octano	0.546
Acetona	0.337	n-Hexano	0.313
Tetracloruro de carbono	0.965	Bromuro de etilo	--
Benceno	0.6028	Yoduro de etilo	--
Tolueno	0.587	Nitrobenceno	1.634

## La fase gaseosa

La palabra gas se deriva de caos. Imaginamos un gas como un enjambre de moléculas en movimiento caótico constante. Cada partícula viaja a alta velocidad en línea recta hasta que alcanza a otra y se desvía, o hasta que choca con la pared del recipiente, rebotando al seno del gas o quedando unida a la pared hasta que es desalojada por las vibraciones de ésta o por el impacto de otra molécula.

En un gas, la separación promedio entre moléculas y la distancia promedio que éstas recorren entre colisiones suelen ser grandes en relación con sus diámetros. Eso implica que las interacciones intermoleculares son poco importantes, comparadas con la energía cinética de traslación. En la **Figura 1.6** se ilustran tres dibujos de una muestra de argón a temperatura ambiente y tres presiones distintas. La ilustración sugiere que las fuerzas intermoleculares pueden ser despreciables a la presión más baja (1 atm), significativas a presiones algo superiores a la normal (10 atm) y muy importantes a presiones muy altas (30 atm).

**Figura 1.6** Muestra de argón.  
A) 1 atm. B) 10 atm. C) 30 atm.



Por experimentación se sabe que cuando la presión es suficientemente baja todos los gases satisfacen la ley del gas ideal:

$$PV = nRT$$

donde: **P**, Presión  
**V**, Volumen  
**n**, Cantidad de sustancia en mol  
**T**, Temperatura absoluta  
**R**, Constante universal del gas ideal

Las desviaciones de esta relación tienen lugar a presiones altas y temperaturas bajas. Es una ley a la que se ajustan cada vez más todos los gases reales a medida que se reduce su densidad, ya que las interacciones van perdiendo importancia y el estado límite, llamado gas ideal (o gas perfecto), es aquél en el cual las moléculas se mueven libremente y carecen de toda interacción. Este modelo es la base de la teoría cinética, que considera a un gas como un conjunto de partículas de tamaño despreciable en movimiento constante, caótico e independiente.

Las tres fases de la materia son interconvertibles. Un sólido se fundirá por calentamiento para formar un líquido (la temperatura a la cual ocurre esto se denomina punto de fusión). Un calentamiento ulterior convertirá el líquido en gas (punto de ebullición). Por otro lado el enfriamiento de un gas y el control de la presión lo transformará en un líquido (licuefacción o condensación de gases). Cuando un líquido se enfría aún más, se congelará para producir un sólido.

## FUERZAS INTERMOLECULARES

Las propiedades de las sustancias se explican en función de las fuerzas entre moléculas. Por ejemplo:

**Fuerzas electrostáticas** entre partículas cargadas (iones) y entre dipolos permanentes. Éstas, en comparación con otras fuerzas intermoleculares, son de gran magnitud y largo alcance y son las responsables de los altos puntos de fusión de los compuestos.

**Fuerzas de inducción** entre un dipolo permanente y un dipolo inducido en una molécula con electrones polarizables. Algunas partículas sin carga eléctrica neta pueden tener dos cargas eléctricas de la misma magnitud y signo opuesto situadas a una cierta distancia entre sí. Se dice entonces que tiene un par eléctrico o dipolo permanente. Las moléculas asimétricas tienen momento dipolar permanente, mientras que las simétricas, como el metano, no. Los dipolos permanentes pueden generar un campo eléctrico y polarizar moléculas con momento dipolar nulo, a lo que se llama *dipolo inducido*.

**Fuerzas de atracción y de repulsión (fuerzas de dispersión)** entre moléculas no polares. Las moléculas denominadas no polares, como los hidrocarburos, solamente lo son si se les examina durante cierto tiempo, ya que en un instante dado, las oscilaciones de los electrones en torno al núcleo originan una distorsión de la distribución electrónica suficiente para causar un momento dipolar temporal, con magnitud y dirección muy cambiantes. Estos dipolos que varían rápidamente producen un campo eléctrico que induce dipolos en las moléculas vecinas. El resultado de esta inducción es una fuerza atractiva denominada dipolo inducido o fuerzas de London. Estas fuerzas atractivas varían de forma inversa con la distancia entre moléculas y son independientes de la temperatura. Estas fuerzas permiten mantener juntas las moléculas de sustancias no polares en el estado líquido, como las del petróleo.

**Fuerzas químicas** responsables de asociaciones y solvataciones, es decir, de la formación de los enlaces químicos muy débiles. Los enlaces de hidrógeno y los complejos de transferencia de carga son ejemplos de estas fuerzas.

Las fuerzas químicas conducen a la formación de nuevas especies moleculares. Hay muchos tipos de efectos específicos que son importantes en disoluciones. Por ejemplo, la solubilidad del cloruro de plata en agua es muy pequeña, pero si se añade a la disolución un poco de amoníaco, la solubilidad aumenta varios órdenes de magnitud debido a la formación de un complejo de plata y amoníaco. La 2-Propanona (acetona) es un disolvente mejor para el acetileno que para el etileno, porque el acetileno, al contrario del etileno, puede formar un enlace de hidrógeno con el oxígeno del grupo carbonilo del disolvente. Debido a una interacción donador-aceptor de electrones, el yodo es mucho más soluble en disolventes aromáticos, como el tolueno y el Xileno, que en disolventes parafínicos, como el n-Heptano o el n-Octano. Un proceso industrial para la absorción de dióxido de carbono en etanolamina es otro ejemplo; el dióxido de carbono se disuelve bien en este disolvente por la interacción química específica entre el soluto (ácido) y el disolvente (básico).

#### ➤ Asociaciones y solvataciones

Los efectos químicos en disolución se clasifican convenientemente en asociaciones y solvataciones. Por las primeras entendemos la tendencia de algunas moléculas a formar polímeros. Por solvatación entendemos la tendencia a formar agregados de moléculas de distintas especies en solución. Si la solvatación ocurre en medio acuoso, el proceso se llama *hidratación*. Así, en la solvatación unas especies químicas se rodean de otras. Por ejemplo, una disolución de trióxido de azufre en agua muestra una gran tendencia a solvataarse formando ácido sulfúrico. La sal común se solubiliza fácilmente en medio acuoso debido a que el agua es capaz de romper el enlace iónico y estabilizar los iones sodio y cloruro. La estabilización de los iones se logra al rodearse cada uno de moléculas de agua, las cuales se ordenan dirigiendo su parte positiva hacia los iones negativos y viceversa.

#### ➤ Enlaces de hidrógeno

Las moléculas que contienen hidrógenos unidos a átomos electronegativos (como ácidos, alcoholes y aminas) muestran una gran tendencia a asociarse entre sí y a solvataarse con otras moléculas que poseen átomos electronegativos accesibles, es decir, se forman “puentes” entre los hidrógenos con carga parcial positiva y otros átomos con carga parcial negativa. La diferencia principal entre un enlace de hidrógeno y un enlace covalente es la debilidad relativa del primero.

Al comparar dos isómeros (compuestos con el mismo número y tipo de átomos pero distinto arreglo espacial), el éter dimetílico y el etanol (alcohol etílico), los enlaces de hidrógeno fuertes sólo aparecen en el etanol, por lo que su punto de ebullición y su entalpia de evaporación son mayores que los del éter dimetílico. Además, como el etanol fácilmente se solvata en agua, es

completamente soluble en ésta en todas proporciones, mientras que el éter es sólo parcialmente soluble.

➤ **Complejos donador-aceptor de electrones**

En disolución pueden formarse compuestos complejos entre donadores y aceptores de electrones, como en el caso de los complejos trinitrobenceno (un aceptor de electrones)-hidrocarburos aromáticos (donadores de electrones), que son muy estables. Los complejos de los compuestos aromáticos con otras moléculas orgánicas polares son más débiles.

La tendencia de los disolventes polares (como el agua) a formar complejos con los hidrocarburos no saturados (con dobles o triples enlaces) y no con los saturados (sólo tienen enlaces sencillos) constituye la base de varios procesos comerciales de separación en la industria del petróleo, incluyendo los procesos Edeleanu y Udex.

➤ **Interacción hidrófoba**

Si una molécula es soluble en agua se llama *hidrofílica*, y se dice que es “afín” al agua. Si la molécula no es soluble en agua se llama *hidrofóbica* y se dice que “repele” al agua.

Las moléculas que son en parte hidrófilas y en parte hidrófobas (moléculas ambifílicas) se ven forzadas por su naturaleza dual a adoptar orientaciones únicas en medio acuoso, es decir, a formar estructuras organizadas denominadas *micelas*, donde la parte hidrofílica (parte polar) se dirige hacia el agua y la parte hidrofóbica (no polar) se dirige hacia el centro de la micela.

La escasa solubilidad de los hidrocarburos en agua no se debe a una entalpía de disolución grande y positiva, sino a una gran disminución de entropía causada por el denominado efecto hidrófobo, ya que hay una reorientación de las moléculas de agua en torno al hidrocarburo. Este efecto es también responsable de la inmiscibilidad de las sustancias no polares (como los fluorocarbonos) con el agua.



## SOLUCIONES

### DEFINICIÓN

*Una solución o disolución, se define como un sistema homogéneo formado por dos o más sustancias donde aquella que está en mayor cantidad relativa se llama **disolvente** y disuelve a otras sustancias que se encuentran en menor proporción y que se llaman **solutos**.*

Las propiedades de una solución dependen de:

- La composición.
- La naturaleza de cada uno de los componentes.
- Condiciones termodinámicas de la misma.

### TIPOS DE SOLUCIONES

Las soluciones pueden ser verdaderas o aparentes:

- Una *solución verdadera* es aquella donde las moléculas del soluto se dividen en partículas cargadas llamadas iones, cuyas cargas son estabilizadas al ser rodeados por moléculas del disolvente en un proceso llamado solvatación (o hidratación si el disolvente es el agua). Estas soluciones se llaman verdaderas puesto que la formación de iones es un fenómeno químico ya que hay rompimiento de enlaces al disociarse una sustancia en iones. Como ejemplo tenemos las salmueras.
- Una *solución aparente* es aquella donde las moléculas de soluto no se dividen en iones, por lo que no hay rompimiento de enlaces, sino que cada molécula individual de soluto se encuentra solvatada por moléculas del disolvente, como ejemplo tenemos el azúcar en agua.

Debe destacarse, sin embargo, que en cualquier solución las partículas disueltas ya no forman parte del sólido, líquido, o gas originales. La condición de las moléculas de alcohol disueltas en agua, por ejemplo, no es muy diferente de las de sal disuelta en agua. En cada caso la sustancia disuelta pierde sus propiedades individuales.

Las soluciones pueden clasificarse en varios tipos posibles, como se muestra en la **Tabla 2.1**.

Tabla 2.1 TIPOS DE SOLUCIONES.	
TIPOS DE SOLUCIONES	EJEMPLOS
<b>Soluciones gaseosas</b>	<b>El disolvente es un gas</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gas disuelto en gas (<i>gases</i>).</li> <li>➤ Líquido disuelto en gas (<i>neblinas</i>)*.</li> <li>✓ Sólido disuelto en gas (<i>humos</i>)*.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aire seco (21 % de oxígeno disuelto en 79 % de nitrógeno en base molar).</li> <li>➤ Gotas de agua disueltas en aire.</li> <li>➤ Agua condensada disuelta en dióxido de carbono frío (“vapor” del hielo seco).</li> <li>✓ <b>Negro de humo</b> (carbón en polvo disuelto en hidrógeno).</li> </ul>
<b>Soluciones líquidas</b>	<b>El disolvente es un líquido</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gas disuelto en líquido.</li> <li>➤ Líquido disuelto en líquido.</li> <li>✓ Sólido disuelto en líquido.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sulfuro de hidrógeno (“ácido sulfhídrico”) disuelto en petróleo.</li> <li>• Cloruro de hidrógeno (“ácido clorhídrico”) burbujeado en agua.</li> <li>➤ Diesel disuelto en gasolina.</li> <li>➤ EMTB en gasolina.</li> <li>➤ Metanol en agua.</li> <li>✓ Cloruro de sodio y cloruro de potasio disueltos en agua (Salmuera).</li> <li>✓ Benzotiofeno (asfalteno) disuelto en n-hexadecano.</li> </ul>
<b>Soluciones sólidas</b>	<b>El disolvente es un sólido</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gas disuelto en sólido (<i>espumas sólidas</i>).</li> <li>➤ Líquido disuelto en sólido (<i>amalgamas</i>).</li> <li>✓ Sólido disuelto en sólido (<i>aleaciones</i>).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Unicel.</li> <li>• Hidrogeno disuelto en aluminio sólido.</li> <li>➤ Oro disuelto en mercurio.</li> <li>➤ Plata disuelta en mercurio.</li> <li>✓ Acero inoxidable (solución de hierro-carburo de hierro, que se llama acero, con al menos 12 % de cromo).</li> </ul>

NOTA: \* La mezcla de neblina y humo se llama neblumo (en ingles, SMOG)

Así, se puede considerar que hay sólo tres tipos de soluciones: sólida, líquida y gaseosa:

### Soluciones sólidas

Una solución sólida tiene una red cristalina tridimensional en la cual la estructura puede contener partículas al azar de diferente naturaleza, sustituyendo en ciertos puntos reticulares a los átomos de disolvente (*solución sólida sustitucional*). En algunas soluciones sólidas las partículas ocupan algunos espacios entre los puntos reticulares, esto es, algunos átomos de soluto se sitúan entre los átomos de disolvente, en los intersticios o huecos entre los átomos que forman la red cristalina (*solución sólida intersticial*). Si se desea preparar una solución sólida de dos componentes sólidos puros, la simple mezcla de los dos no resulta generalmente práctica. Los dos componentes pueden tender a disolverse entre sí espontáneamente, pero como la difusión del estado sólido es muy lenta, un procedimiento más práctico consiste en fundir juntos los dos sólidos y luego enfriar la mezcla y esto supone que los dos componentes son *miscibles* (solubles) tanto en la fase sólida como en la fase líquida.

### Soluciones líquidas

Las soluciones líquidas tienen el arreglo molecular que es típico de un líquido puro, pero no todas las partículas son las mismas. En el caso especial en el que la sustancia disolvente es el agua, la solución es una *solución acuosa*. Cuando dos líquidos, como el alcohol etílico y el agua se mezclan en todas proporciones, se dice que son *completamente miscibles* entre sí.

### Soluciones gaseosas

La mezcla de gases siempre es homogénea, ya que los gases se mezclan entre sí en todas proporciones, es decir, son completamente miscibles. Una solución gaseosa tiene la estructura típica de un gas, pero las moléculas no son todas semejantes. El aire, la solución gaseosa con la cual tenemos el mayor contacto, está compuesta primordialmente de oxígeno (21 % en volumen, aproximadamente) y de nitrógeno (79 % en volumen, aproximadamente), con menores cantidades de argón, dióxido de carbono, neón, helio y por lo menos otra docena de diversas sustancias en pequeñas y variables concentraciones.

### UNIDADES DE CONCENTRACIÓN

Para describir cuantitativamente una solución se tiene que especificar su concentración, que nos indica el tipo y cantidad relativa de soluto disuelto. En general se utilizan las siguientes unidades de concentración:

a) **Las que no requieren el valor de la masa molar** (valor llamado antes como peso molecular): (% m/m, % m/V, % V/V, ppm).

- **Porcentaje masa-masa (% m/m):** Es el porcentaje de masa de soluto con respecto a la masa total de la solución. Es 100 veces la fracción de masa, que es la razón de la masa de un componente respecto de la masa total. (Ambas masas deben estar en las mismas unidades).
- **Porcentaje masa-volumen (% m/V):** Es el porcentaje de la masa de soluto respecto al volumen total de la solución, que generalmente son 100 mililitros.
- **Porcentaje volumen-volumen (% V/V):** Es el porcentaje del volumen de soluto, que generalmente es líquido, respecto al volumen total de la solución, que generalmente son 100 mililitros. Ambos volúmenes deben expresarse en las mismas unidades.
- **Partes por millón (ppm):** Indican cuántas partes de soluto existen en un millón de partes de solución. Las partes deben estar en las mismas unidades.

b) **Las que sí requieren el valor de la masa molar:** Fracción molar ( $X$ ), molalidad ( $m$ ), molaridad ( $M$ ), normalidad ( $N$ ).

- **Fracción molar ( $X$ ):** Es la relación del número de moles de un componente respecto al número total de moles de la solución. Se expresa como una fracción. Sea  $n$  el número de moles y designando los diferentes componentes como A, B, C, podemos escribir:

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C}$$

- **Molalidad (m):** Es el número de moles de soluto disueltos en un kilogramo de disolvente.

$$m_A = \frac{n_A}{m_{\text{DISOLVENTE, KILOGRAMOS}}}$$

- **Molaridad (M):** Es el número de moles de soluto disueltos en un litro de solución.

$$M_A = \frac{n_A}{V_{\text{SOLUCIÓN, LITROS}}}$$

- **Normalidad (N):** Indica cuántos equivalentes de soluto están presentes en un litro de solución.

$$N = \frac{Eq_{\text{SOLUTO}}}{L_{\text{SOLUCIÓN}}}$$

A continuación se da una lista de las unidades de concentración mencionadas:

Tabla 2.2 FORMAS DE EXPRESAR LA CONCENTRACION.			
Forma	Abreviatura	Ejemplo	Se escribe
Por ciento Masa-masa	% m/m	Petróleo crudo pesado o maya con 3.3 % m/m de azufre	3.3 % m/m= 3.3 g de azufre en 100 g de petróleo crudo o pesado
Por ciento masa-volumen	% m/V	Salmuera preparada con 5 % m/V de cloruro de sodio	5 % m/V= 5 g de cloruro de sodio por cada 100 mL de salmuera
Por ciento volumen-volumen	% V/V	Una solución al 14 % V/V de ácido fluorhídrico	14 % V/V= 14 mL de ácido fluorhídrico por cada 100 mL de solución
Partes por millón (vea la <b>Tabla 2.3</b> )	ppm	Gasolina con 30 ppm de azufre	30 ppm= 30 partes de azufre en 1,000,000 de partes de gasolina. Si se expresan las partes en términos de la masa, sería igual a 30 g de azufre en una tonelada (1,000,000 g) de gasolina En el caso de soluciones acuosas, las ppm pueden expresarse en unidades de mg/L.

Tabla 2.3 ALGUNAS RELACIONES ÚTILES EN LA PREPARACIÓN DE SOLUCIONES.

Conversión de ppm a mg/l de soluto para soluciones acuosas: $1 \text{ ppm} = \frac{1 \text{ parte}}{1,000,000 \text{ partes}} = \frac{1 \text{ g}}{1,000,000 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ g}}{1 \text{ mL}} \times \frac{1,000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \times \frac{1,000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = \frac{1 \text{ mg}}{1 \text{ L}} = \frac{1 \mu\text{g}}{1 \text{ mL}}$			
Muy empleadas para expresar límites de impurezas de materias primas.			
Proporciones y título de una solución			
Proporciones	X:Y	Se usa para preparar soluciones como en la preparación de la fase móvil para cromatografía de líquidos. (No es necesario que las proporciones sumen 100).	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ejemplo: Para preparar una solución de H<sub>2</sub>O: Acetonitrilo: Buffer de fosfatos 0.5 M (30: 40: 30), se mezclan 30 mL de agua, 40 mL de acetonitrilo y 30 mL de una solución amortiguadora de fosfatos 0.5 M</li> <li>• Los porcentajes en volumen, si se tuvieran 120 mL de una solución (30:70:20) serían:  <math display="block">(A : B : C) = 120 \rightarrow 25 \% \text{ de } A \left( \frac{30 \times 100}{120} \right),</math> <p style="text-align: center;">58.3 % de B y 16.66 % de C</p> </li> </ul>

La relación entre normalidad y molaridad se resume en la siguiente **Tabla 2.4**.

<b>Tabla 2.4 MOLARIDAD Y NORMALIDAD.</b>	
Molaridad	$M = \text{Molaridad (M)} = \frac{\text{mol}}{L} = \frac{\text{mmol}}{\text{mL}}$ $\text{Masa Molar (MM)} = \frac{\text{masa}}{\text{mol}} = \frac{\text{mg}}{\text{mmol}}$ $\# \text{ Moles} = \frac{\text{masa}}{\text{MM}}$
Normalidad	$\text{Normalidad (N)} = \frac{\text{Eq}}{l} = \frac{\text{mEq}}{\text{ml}}$ $\text{Masa Equivalente (MEq)} = \frac{\text{masa}}{\text{Eq}} = \frac{\text{mg}}{\text{mEq}} \quad ; \quad \text{MEq} = \frac{\text{MM}}{\# \text{ Eq}}$ $\# \text{ Equivalentes (\# Eq)} = \frac{\text{masa}}{\text{MEq}}$
Título	10 mL de NaOH 0.5 M es equivalente a 182.5 mg de ácido clorhídrico en una titulación ácido-base.
<b>Conversión entre Molaridad y Normalidad</b>	
De Molaridad a Normalidad	$\text{Normalidad (N)} = \text{Molaridad (M)} \times \# \text{ Equivalentes}$
De Normalidad a Molaridad	$\text{Molaridad (M)} = \frac{\text{Normalidad (N)}}{\# \text{ Equivalentes}}$

<b>Tabla 2.5 DETERMINACIÓN DEL NÚMERO DE EQUIVALENTES DE UN COMPUESTO QUÍMICO.</b>				
Compuesto	Ejemplo	Número de Equivalentes igual a:	Enlaces rotos	# Eq
Ácidos Fuertes	HCl	Número de hidrógenos	H-/Cl	1
Bases Fuertes	NaOH	Número de hidróxidos	Na-/OH	1
Ácidos Débiles	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Número de pKa's (si no se conoce la reacción) o número de enlaces que se rompen	H-/H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> H-/HPO <sub>4</sub> H-/PO <sub>4</sub>	1,2 ó 3
Bases Débiles	NaH <sub>3</sub>	Número de pKb's (si no se conoce la reacción) o número de enlaces que se rompen	H-OH	1
Sales (Reacción de precipitación)	Al <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Valencia del catión multiplicada por el subíndice del catión Valencia del anión multiplicada por el subíndice del anión	Depende de la reacción química	6
Oxidantes	KMnO <sub>4</sub>	Número de electrones que acepta	Depende de la reacción química	
Reductores	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Número de electrones que cede	Depende de la reacción química	

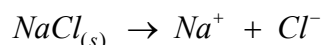
**NOTA:** El número de equivalentes de un compuesto depende definitivamente de la reacción en que participe. Existen compuestos que pueden participar en varios tipos de reacciones.

## ELECTRÓLITOS

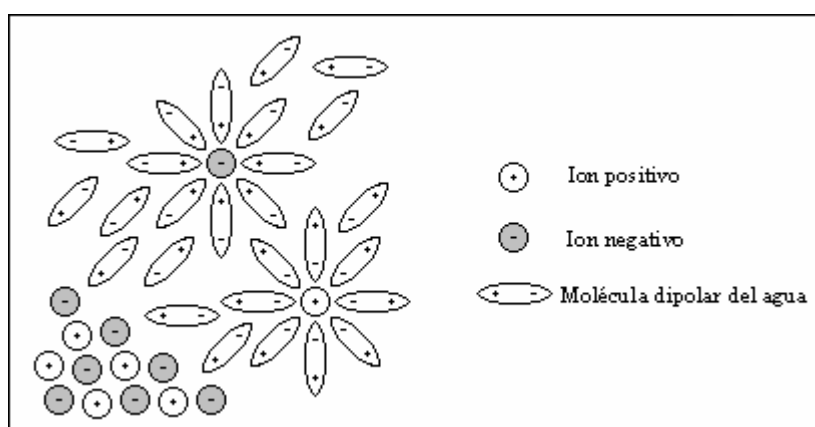
Algunas sustancias se disuelven en solución formando iones. Estos solutos se llaman *electrólitos*, y sus soluciones conducen la electricidad mejor que el disolvente puro. Una sustancia que no es electrólito, no produce iones en solución cuando se disuelve, y no aumenta la conductividad de la solución.

**Disociación**

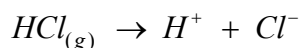
El proceso mediante el cual los iones pasan a la solución cuando un soluto se disuelve se llama *disociación*. Tanto los solutos iónicos como los moleculares se pueden disociar en el agua. Un ejemplo de electrólito iónico es el cloruro de sodio. Cuando el NaCl se disuelve, los iones Na<sup>+</sup> y Cl<sup>-</sup> son separados del retículo cristalino por los dipolos del agua. La solución resultante contiene iones (cada uno rodeado por un grupo de moléculas hidratantes de agua), pero no contiene moléculas de NaCl. La **Figura 2.1** muestra esquemáticamente la disolución y la disociación de un sólido iónico como el NaCl. El proceso se representa por la ecuación:



**Figura 2.1** Solución y disociación de un sólido iónico en agua (esquemático).

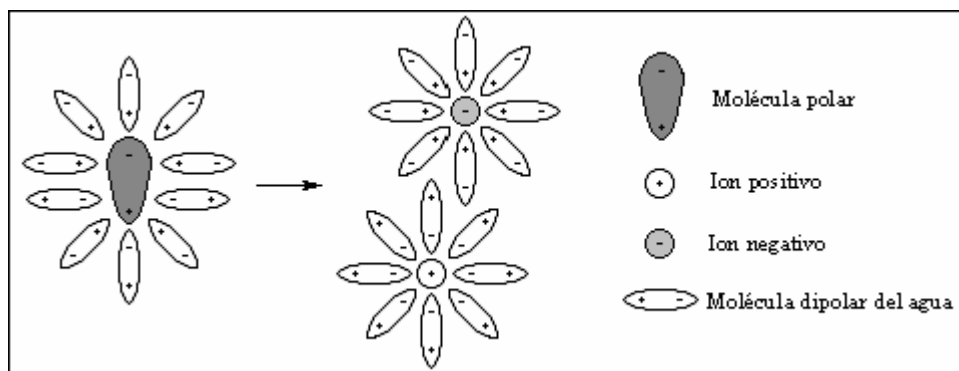


Un ejemplo de un electrólito molecular es el cloruro de hidrógeno, HCl. Es un gas a temperatura ambiente, pero es soluble en agua. La molécula HCl es bastante polar y por ello los dipolos del HCl son atraídos tan fuertemente por los dipolos del agua que se divide, es decir, se disocia en un ion H<sup>+</sup> y un ion Cl<sup>-</sup>. Este proceso se puede expresar como:



y se indica esquemáticamente en la **Figura 2.2**. Los iones en la solución están hidratados. El ión hidrógeno está especialmente hidratado porque puede formar enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua. Esto se destaca a menudo escribiendo el ión de hidrógeno hidratado como H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, llamado *ion hidronio u oxonio*.

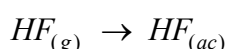
Figura 2.2 Disociación de una molécula polar en agua e hidratación de los iones.



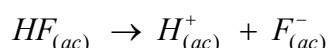
Cuando se mide la conductividad eléctrica de soluciones de NaCl o HCl, los resultados muestran una alta conductividad. Por otra parte, el HF exhibe una conductividad que, aunque es mayor que la del agua pura, es mucho menor que la de las soluciones de NaCl. Éstas y otras pruebas indican que para un mismo número de moles de soluto disuelto por litro de solución, la solución de HF tiene menos iones que las otras dos. La conclusión que se puede sacar es que en solución no todas las moléculas están disociadas completamente en iones. Así tenemos dos categorías de electrólitos:

1. Electrólitos fuertes, que en solución se encuentran completamente disociadas en iones.
2. Electrólitos débiles, que existen como una mezcla de iones y moléculas sin disociar en solución.

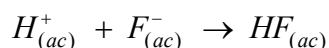
En una solución de un electrólito débil los iones están en equilibrio con las moléculas sin disociar. Con el fin de ver cómo sucede esto, observe detenidamente qué pasa cuando el HF se disuelve en agua: Primero el HF se disuelve simplemente debido a las altas atracciones dipolo-dipolo HF-H<sub>2</sub>O:



Luego las moléculas de agua empiezan a escindir las moléculas disueltas en HF en sus iones:



Pero el enlace H-F no es tan fácil de romper como el enlace H-Cl, ya que la atracción H<sup>+</sup>-F<sup>-</sup> en solución es mayor que la H<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup>, entonces los iones H<sup>+</sup>-F<sup>-</sup> en solución se pueden recombinar para formar moléculas de HF:



A medida que las concentraciones de  $H^+$ - $F^-$  aumentan, aumenta la velocidad de recombinación, mientras que la velocidad de disociación de las moléculas de HF disminuye conforme van quedando pocas de ellas. Finalmente, aunque todo esto sucede rápidamente, la velocidad en aumento de recombinación de  $H^+$ - $F^-$  iguala la velocidad decreciente de disociación de las moléculas de HF. A partir de este momento no se produce ningún cambio neto en el sistema en equilibrio:



### Grado de disociación

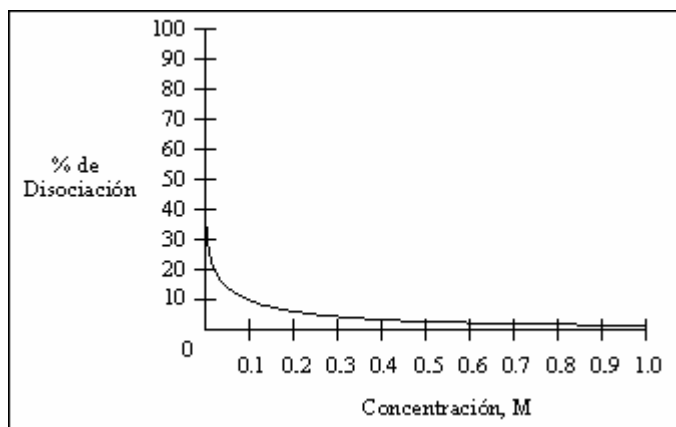
En una solución de HF 1 M, en promedio, de cada 100 moléculas de HF originalmente añadidas, 97 quedan como moléculas, y las otras tres como iones hidratados  $H^+$  y  $F^-$ . Así la solución HF 1 M está sólo disociada en cerca de un 3 %.

El grado en el cual un electrólito dado se disocia en solución no es constante, pero aumenta a medida que la solución se hace más diluida. Al diluirse aumenta también la movilidad iónica y esto tiene como resultado que una sustancia sea más reactiva cuando está diluida que cuando está concentrada. Por ejemplo, un ácido diluido es más corrosivo que el mismo ácido más concentrado.

La **Figura 2.3** muestra la variación del porcentaje de disociación del HF con la concentración. Para 0.1 M el porcentaje de disociación aumentó hasta un 8 %, y para 0.01 M es de 23. El aumento del porcentaje de disociación con la dilución es característico de todos los electrólitos. De hecho, se predice por el principio de Le Châtelier que, al diluir cualquier solución, disminuye la concentración de las partículas del soluto. La disociación, por otra parte, aumenta el número de partículas de soluto. (En el caso del HF dos iones reemplazan una molécula). Cuando una solución de un electrólito débil se diluye, el equilibrio se desplaza, favoreciendo el aumento de la disociación. En el caso del HF, el equilibrio se desplaza a la derecha, creando un mayor número total de partículas de soluto, compensando parcialmente el efecto de dilución. Al hacer esto, el porcentaje de HF en forma iónica aumenta.



Figura 2.3 Variación del porcentaje de disociación del HF con su concentración molar en solución acuosa.



El porcentaje de disociación de un electrólito débil a una concentración dada, varía de un electrólito a otro y de un disolvente a otro.

Es importante distinguir entre un electrólito fuerte y uno débil. No obstante, el grado de disociación de un electrólito débil aumenta con la dilución y se aproxima a un 100 % a concentraciones muy bajas. Para clasificar a los electrólitos como fuertes o débiles, lo que generalmente se hace es especificar una concentración arbitraria, generalmente 1 M, y destacar que un electrólito fuerte es el que se encuentra esencialmente disociado al 100 % a una concentración 1 M, mientras que uno débil es el que está menos del 100 % disociado a esta concentración. Esta distinción funciona bien en la práctica. La mayoría de los electrólitos son evidentemente débiles o fuertes. Además, la mayoría de los débiles permanecen así incluso a bajas concentraciones, mientras que los fuertes permanecen como tales, incluso a concentraciones altas.

La **Tabla 2.6** clasifica a los solutos en: no electrólitos, electrólitos débiles y electrólitos fuertes, mientras que la **Tabla 2.7** muestra la clasificación de algunas sustancias como electrolitos.

<b>Tabla 2.6 CLASIFICACIÓN DE LOS SOLUTOS.</b>			
	<b>No Electrólitos</b>	<b>Electrólitos Débiles</b>	<b>Electrólitos Fuertes</b>
Partículas de soluto	Moléculas	Moléculas, iones	Iones
Equilibrio entre partículas	No	Sí	No
Porcentajes de disociación	0 %	Entre 0 y 100 %	~100 %
Ejemplos (Soluciones Acuosa)	Etanol, (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH) Acetona, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO Oxígeno, O <sub>2</sub>	Fluoruro de hidrógeno, HF Ácido acético, HC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	Cloruro de hidrógeno, HCl Cloruro de sodio, NaCl Hidróxido de sodio, NaOH Fluoruro de potasio, KF

<b>Ácidos</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Los ácidos fuertes comunes son el clorhídrico (HCl), el nítrico (HNO<sub>3</sub>) y, por la pérdida de su primer protón, el sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Otros ácidos fuertes son el HClO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>, HBr, HI.</li> <li>La mayoría de los ácidos son débiles. A menos que existan pruebas de lo contrario. Un ácido poco conocido se debe suponer que es débil.</li> <li>Un anión que se forma cuando un ácido poliprótico pierde algunos de sus protones es un ácido débil. Los ejemplos incluyen <math>HSO_4^-</math>, <math>HCO_3^-</math> y <math>H_2PO_4^{2-}</math>.</li> </ul>
<b>Bases</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Las bases fuertes comunes son los hidróxidos de los metales alcalinos y de los alcalinotérreos, excepto el Ba(OH)<sub>2</sub>, que es débil.</li> <li>Es difícil generalizar respecto a los otros hidróxidos. La aproximación que generalmente se hace es considerarlos como fuertes. Los que son débiles son tan insolubles que su solución saturada es muy diluida, y en esas condiciones su grado de disociación es alto.</li> <li>Una base débil común es el amoníaco, NH<sub>3</sub> (Base de Brønsted-Lowry), también llamado algunas veces hidróxido de amonio NH<sub>4</sub>OH (Base de Arrhenius) si está en solución acuosa.</li> </ul>
<b>Sales</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Casi todas las sales son electrólitos fuertes. A menos que haya evidencia de lo contrario, una sal poco conocida debe suponerse como fuerte.</li> <li>Algunas sales débiles son: HgCl<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>, y Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.</li> </ul>
<b>Otros</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>El agua es un electrólito débil.</li> <li>Los iones complejos son electrólitos débiles. Los más comunes incluyen <math>[Ag(NH_3)_2]^{1+}</math>, <math>[CuCl_4]^{2-}</math>, <math>[CrCl_2(NH_3)_4]^{1+}</math> y un innumerable grupo de otros complejos.</li> </ul>

## ÁCIDOS Y BASES

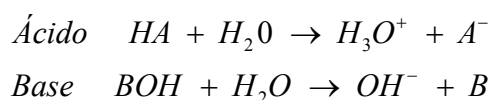
La palabra *ácido* es bastante antigua, y viene de la palabra latina que significa “agrio”, ya que ése es su sabor. Cambian el papel tornasol al color rojo, reaccionan con los metales y neutralizan a las bases.

Las *bases* también se han conocido por siglos. Tienen la capacidad de cancelar, o neutralizar, las propiedades de un ácido, cambian el papel tornasol al color azul y tienen consistencia jabonosa.

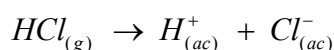
### Teorías ácido-base

#### ➤ Teoría de Arrhenius

Arrhenius define a un ácido como aquella sustancia que en disolución acuosa libera iones hidronio (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) y como base toda sustancia que en disolución acuosa cuando se disocia libera iones hidroxilo (OH<sup>-</sup>).



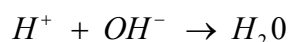
El cloruro de hidrógeno, que disuelto en agua se llama ácido clorhídrico (se llama también *ácido muriático*), es un ácido de Arrhenius.



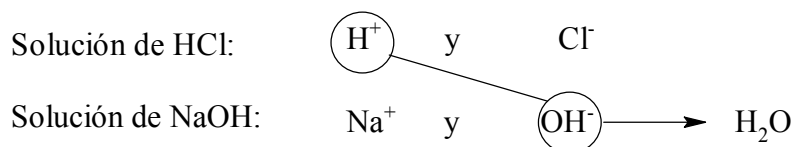
El hidróxido de sodio (sosa cáustica), NaOH, que es un electrólito fuerte, es una base de Arrhenius.



En una reacción de neutralización, los iones de hidrógeno (responsables de las propiedades características de un ácido) se combinan con los iones hidróxido (responsables de las propiedades características de una base) para formar agua. Los iones restantes forman la sal correspondiente.



Por ello, cuando una solución de hidróxido de sodio (que contiene iones Na<sup>+</sup> y OH<sup>-</sup>) se mezcla con una solución de ácido clorhídrico (que contiene iones H<sup>+</sup> y Cl<sup>-</sup>), sucede lo siguiente:



Arrhenius propuso también una tercera categoría de electrólito: la sal. Según Arrhenius, una sal, es un compuesto cuyos iones permanecen después de que un ácido se neutraliza por una base. Según esto, el NaCl es una sal, ya que sus iones Na<sup>+</sup> y Cl<sup>-</sup> permanecen en solución después que reaccionan las soluciones de NaOH y HCl. Generalmente, una sal es un compuesto iónico en la que no hay H<sup>+</sup> ni OH<sup>-</sup>. Por ello, en una reacción de neutralización se forman moléculas de agua, y los iones de la sal quedan en solución. En el caso especial en que la solubilidad de la sal es baja, sus iones se pueden combinar y la sal se precipita.

La **Tabla 2.8** indica los nombres de algunos ácidos, bases y sales de acuerdo con la clasificación de Arrhenius, y la reacción que sufren cuando cada uno se disuelve en el agua.

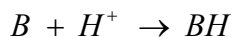
Tabla 2.8 TIPOS DE SUSTANCIAS SEGÚN ARRHENIUS.		
Tipo de Sustancia en solución acuosa		Ejemplo
Ácidos	Ácido clorhídrico	$HCl_{(g)} \rightarrow H^+ + Cl^-$
	Ácido fluorhídrico	$HF_{(g)} \rightarrow HF_{(ac)}^+ \rightleftharpoons H + F^-$
	Ácido nítrico	$HNO_{3(l)} \rightarrow H^+ + NO_3^-$
Bases	Hidróxido de sodio	$NaOH_{(s)} \rightarrow Na^+ + OH^-$
	Hidróxido de bario	$Ba(OH)_{2(s)} \rightarrow Ba^{2+} + 2 OH^-$
Sales	Fluoruro de sodio	$NaF_{(s)} \rightarrow Na^+ + F^-$
	Cloruro de calcio	$CaCl_{2(s)} \rightarrow Ca^{2+} + 2 Cl^-$

➤ **Teoría de Brönsted-Lowry**

En la teoría de Brönsted-Lowry se define a un ácido como una sustancia capaz de donar un protón y a una base como una sustancia capaz de aceptar un protón cedido por un ácido:

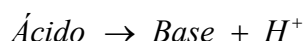


Ácido

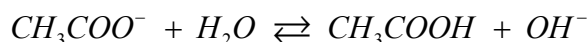
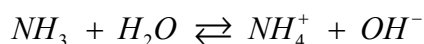


Base

Se define de esta manera un par ácido base como:



En esta teoría se incluyen como bases sustancias que no contienen grupos hidróxido, como el amoníaco y el ion acetato y que en disolución acuosa aumentan la concentración de los iones hidróxido.

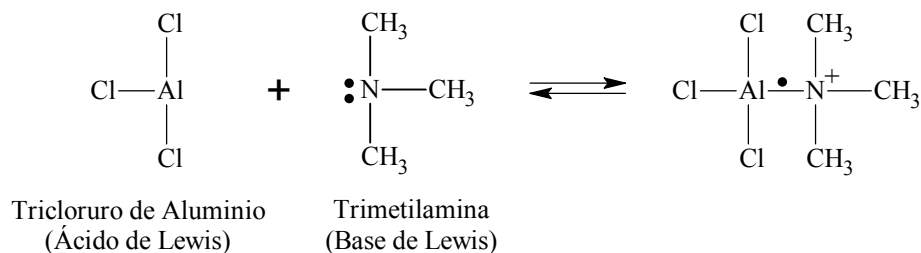


La teoría de Arrhenius se limita a disoluciones acuosas mientras que la de Brönsted-Lowry es independiente del disolvente y es la que mejor explica el equilibrio ácido-base en cualquier sistema, ya sea acuoso o no.

➤ **Teoría electrónica de Lewis**

En esta teoría un ácido es una sustancia capaz de aceptar pares de electrones para formar un enlace covalente, mientras que una base es una sustancia capaz de donar un par de electrones.

Así, muchos compuestos que no contienen hidrógeno y que, por tanto, no pueden actuar como donadores de protones son ácidos, como el tricloruro de aluminio y el trifluoruro de boro, y muchas sustancias que no contienen iones hidróxido como aminas, éteres y anhídridos de ácidos carboxílicos se consideran bases.



## REACCIONES EN SOLUCIÓN ACUOSA

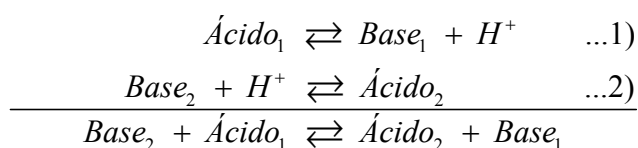
Las reacciones que se llevan a cabo en solución acuosa son las más estudiadas, y la comprensión del comportamiento de las especies disueltas en agua puede permitir la extrapolación de dichos fenómenos a otros disolventes con otros solutos.

En solución acuosa, las principales reacciones son:

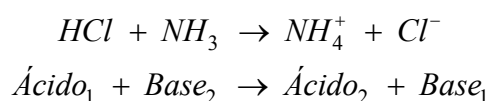
1. Reacciones ácido-base.
2. Reacciones que involucran un equilibrio de precipitación.
3. Reacciones que involucran la formación de complejos.

### REACCIONES ÁCIDO-BASE

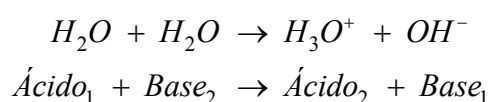
Una reacción ácido base es la transferencia de un protón de un sistema ácido base (sistema 1) a otro sistema ácido base (sistema 2). Para que un ácido pueda ceder su protón, es necesario que coexista con una base capaz de aceptarlo:



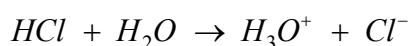
La reacción entre el HCl y el NH<sub>3</sub> es otro ejemplo de reacción ácido-base según Brønsted-Lowry:



Observe que según el sistema de Brønsted-Lowry el agua puede reaccionar como ácido (para formar su base conjugada OH<sup>-</sup>) o como una base (para formar su ácido conjugado H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>). Ambos procesos se producen en la autodisociación del agua:



Según el sistema de Brønsted-Lowry, la fuerza de un ácido se mide por su tendencia a donar un protón, mientras que la de una base, por su tendencia a aceptar un protón. Consideremos la reacción:



Esta reacción es completa, lo que significa que no queda prácticamente nada de HCl, por ello el HCl es un ácido más fuerte que el  $H_3O^+$ , y el  $H_2O$  una base más fuerte que el  $Cl^-$ . En general, mientras más fuerte es un ácido, más débil es su base conjugada. Por ejemplo, el HCl tiene una gran tendencia a perder un protón, mientras que el  $Cl^-$  tiene poca tendencia a ganarlo. Mientras más fuerte es la base, más débil es su ácido conjugado. Por ejemplo, el ion  $O^{2-}$  tiene gran tendencia a ganar un protón, mientras que el  $OH^-$  tiene muy poca tendencia a perderlo.

La relación entre ácidos y bases conjugados nos permite colocarlos por orden de fuerza descendente a partir del extremo superior, **Figura 2.4**, mientras que la fuerza de la base conjugada aumenta correspondientemente. Los ácidos se indican a la izquierda y las bases a la derecha. Mientras más separados estén un ácido y una base, más tiende el par a reaccionar. (En resumen, un ácido de arriba reacciona más rápidamente con una base del extremo inferior). Incluso, si un ácido está por debajo de una base, el par reaccionará ligeramente. Por ello el  $H_2O$  reacciona ligeramente con el  $SO_3^{2-}$ , aunque su posición en la Figura 4 no es favorable.

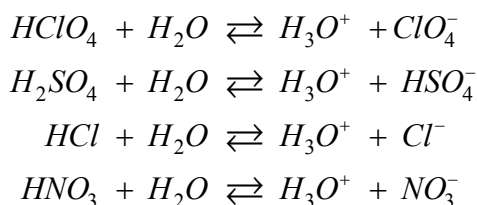
Ácido Conjugado		Base Conjugada	
Más Fuerte	$HClO_4$	$ClO_4^-$	Más Débil
	$H_2SO_4$	$HSO_4^-$	
	$HCl$	$Cl^-$	
	$HNO_3$	$NO_3^-$	
	$H_3O^+$	$H_2O$	
	$H_2SO_3$	$HSO_3^-$	
	$HSO_4^-$	$SO_4^{2-}$	
	$HF$	$F^-$	
	$HC_2H_3O_2$	$C_2H_3O_2^-$	
	$H_2S$	$HS^-$	
	$HSO_3^-$	$SO_3^{2-}$	
	$H_2O$	$OH^-$	
Más Débil	$HS^-$	$S^{2-}$	Más Fuerte
	$OH^-$	$O^{2-}$	

Figura 2.4 Intensidades relativas de los pares ácido-base de Brønsted-Lowry.

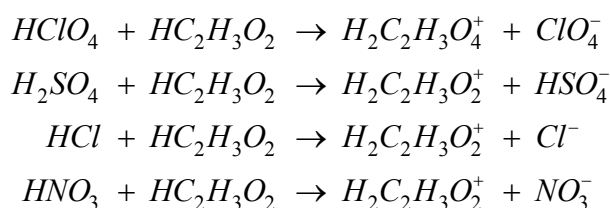
Observe las posiciones en la Figura 2.4 de los cuatro ácidos  $HClO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HCl$  y  $HNO_3$  (a la izquierda) con respecto al  $H_2O$  (a la derecha). Cada uno de estos ácidos tiene una gran tendencia a donar un protón al agua (ácidos fuertes según Arrhenius). Los ácidos (a la izquierda)

que están debajo del H<sub>2</sub>O (a la derecha) muestran tendencias mucho más bajas a transferir un protón al agua (ácidos débiles según Arrhenius).

El hecho de que los llamados ácidos fuertes estén todos por encima del agua en la Figura 2.4 ilustra que el agua es una base suficientemente fuerte para remover completamente los protones de los ácidos que están por encima de ella. En otras palabras, debido a la basicidad del agua, cada una de las siguientes reacciones alcanza una posición de equilibrio desplazado a la derecha:

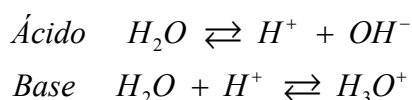


En un disolvente menos básico la tendencia de cada ácido a transferir su protón es menor. Por ejemplo, en el ácido acético, CH<sub>3</sub>COOH, las posiciones del equilibrio de las siguientes reacciones son todas diferentes:

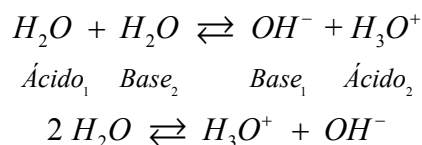


### Propiedades ácido base del agua

El agua puede comportarse como un ácido o como una base



Puede también participar en una reacción ácido-base conocida como reacción de autoprotólisis del agua:



La constante de equilibrio para la ionización del agua es:

$$K_{\text{IONIZACIÓN}} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1.82 \times 10^{-16} \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

En agua y en disoluciones acuosas diluidas, la concentración del agua en mol/l se puede considerar como constante. A 25 °C, un litro de agua pesa 997 g; si dividimos entre su masa molecular, 18 g/mol, la concentración es de 55.3 M.

Combinando esta constante con la de ionización del agua se obtiene

$$K_{H_2O} = [H^+][OH^-] = 55.3 \times (1.82 \times 10^{-16}) = 1.01 \times 10^{-14}$$

La  $K_{H_2O}$  también se puede representar como  $K_w$ , por la palabra en inglés “water” que significa agua. La nueva constante obtenida se llama *constante de disociación*, constante de autoprotólisis o producto iónico del agua:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_{H_2O}} = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$$

Esta relación indica que en agua pura a 25 °C y en disoluciones acuosas diluidas la concentración de ión hidrógeno es inversamente proporcional a la del ión hidróxido. Si la concentración de uno de los iones aumenta, la del otro disminuye, manteniéndose  $K_{H_2O}$  en el valor de  $1 \times 10^{-14}$ . El valor de esta constante cambia con la temperatura.

## pH

La concentración de los iones hidronio puede variar por la presencia de un ácido o de una base. La presencia de un ácido o de una base origina el aumento o disminución de la concentración de los iones  $H_3O^+$  y dado que las concentraciones de  $H_3O^+$  y  $OH^-$  están relacionadas por el producto iónico del agua, que es constante, el aumento de una de las concentraciones provoca la disminución de la otra, y esto tiene como consecuencia el que sea posible emplear un parámetro relacionado con la concentración de los iones hidronio para medir la acidez de una disolución.

En 1909 Sorensen propuso el término pH, que definió como el cologaritmo decimal o el menos logaritmo decimal de la concentración de los iones hidronio:

$$pH = -\log[H_3O^+] \quad \text{o} \quad pH = -\log[H^+]$$

## Escala de pH

Si se consideran disoluciones de ácidos o de bases fuertes, cuyas concentraciones sean 1 M como máximo, el intervalo de variación de la concentración de los iones hidronio en disolución acuosa cubre aproximadamente  $10^{14}$  unidades, a temperatura ambiente. Con la definición de pH, esta magnitud puede variar desde cero (ácido fuerte 1 M) hasta 14 (base fuerte 1 M) y el punto neutro (agua pura) se caracteriza por un valor de pH igual a 7.

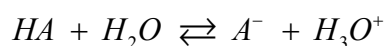


Para la medición se utiliza un medidor de pH debidamente calibrado con al menos dos soluciones de pH conocido (soluciones amortiguadoras o buffer) que encierren el rango donde se espere el valor de pH de la solución. También puede medirse, aunque de un modo menos preciso, con papel indicador, como el papel tornasol, que solamente indica el carácter ácido con un color rojo y el carácter básico con un color azul, o el papel pH, que da el valor de pH mediante la comparación visual con un patrón establecido, del color de varias sustancias indicadoras pegadas sobre una base de plástico.

### Constantes de Acidez

Las fuerzas relativas de los ácidos y de las bases se miden por la tendencia de estas sustancias a ceder o aceptar protones frente al agua.

Consideremos la reacción de protólisis de un ácido HA en disolución acuosa:



La expresión de la constante de equilibrio es:

$$K = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA][H_2O]}$$

En disoluciones diluidas de ácidos, el agua se encuentra en mucha mayor concentración que las especies en disolución y su concentración, de 55.3 M, aproximadamente permanece constante y cuando multiplica a la constante de equilibrio da lugar a una nueva constante que se denomina *constante de acidez o constante de disociación del ácido* HA y se denota como  $K_a$ .

$$K[H_2O] = K_a$$

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$

Esta constante de acidez es una medida de la fuerza de un ácido. Los valores de constantes de acidez son números muy pequeños, así que se usa mejor el cologaritmo de  $K_a$  denotado como  $pK_a$ .

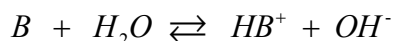
$$pK_a = -\log K_a$$

Así, se puede establecer que el Ácido benzoico  $pK_a = 4.2$  es un Ácido más fuerte que el ácido acético ( $pK_a = 4.77$ ) debido a que la constante de acidez del ácido benzoico es mayor que la del Ácido acético.

	Ácido benzoico		Ácido acético
pKa	4.2	<	4.77
Ka	$10^{-4.2}$	>	$10^{-4.77}$

### Constante de Basicidad

La reacción de protólisis de una base en disolución acuosa es la siguiente



La constante de equilibrio se expresa como:

$$K = \frac{[HB^+][OH^-]}{[B][H_2O]}$$

En disoluciones diluidas de bases, se puede considerar que la concentración del agua es constante y cuando pasa multiplicando a la constante de equilibrio, se obtiene una nueva constante  $K_b$ , llamada *constante de basicidad*.

$$K[H_2O] = \frac{[HB^+][OH^-]}{[B]}$$

$$K_b = \frac{[HB^+][OH^-]}{[B]}$$

La constante de basicidad es una medida de la fuerza de una base en disolución acuosa y como los valores son muy pequeños se usa mejor el  $pK_b$ .

$$pK_b = -\log K_b$$

De esta forma, se puede establecer que el Amoníaco ( $pK_b = 4.75$ ) es una base más fuerte que la Anilina ( $pK_b = 9.6$ ).

Si multiplicamos la constante de acidez  $K_a$  por la constante de basicidad  $K_b$ , nos da como resultado la *constante de autoprotólisis del agua*:

$$K_a \times K_b = \frac{[H_3O^+][Base]}{[B][H_2O]} \times \frac{[Ácido][OH^-]}{[Base]} = K_{H_2O}$$

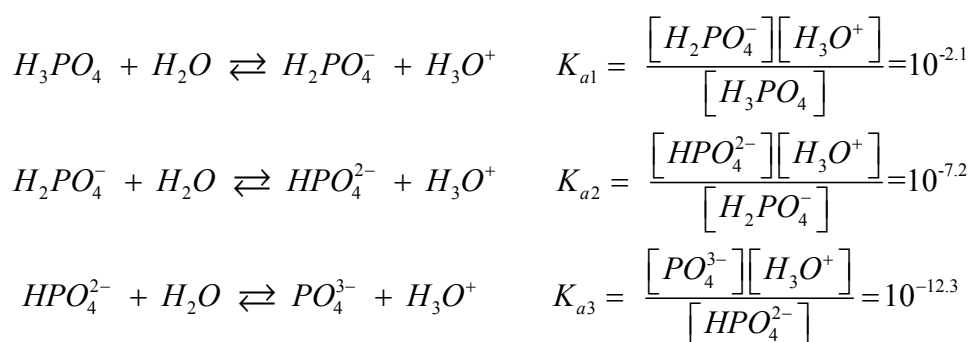
$$K_a \times K_b = K_{H_2O}$$

$$pK_a + pK_b = pK_{H_2O}$$

Esta ecuación relaciona la fuerza de un ácido con su base conjugada. A un ácido débil le corresponde una base conjugada menos débil y viceversa

### Ácidos y bases polipróticos

A los ácidos que ceden un solo protón y a las bases que los aceptan se les denomina *ácidos y bases monoproticos*. Los ácidos y bases polipróticos son aquellos capaces de ceder o aceptar dos o más protones. Ejemplos de ácidos polipróticos son el ácido fosfórico, el ácido carbónico y el ácido sulfúrico. Para el ácido fosfórico, por ejemplo se pueden establecer los siguientes equilibrios:



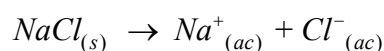
En el primer equilibrio, la especie  $H_2PO_4^-$  se comporta como una base y en el segundo como un ácido, lo mismo ocurre con  $HPO_4^{2-}$  en el segundo y el tercer equilibrio. A las especies que se pueden comportar como ácidos y como bases se les llama *anfólitos*.

## REACCIONES DE PRECIPITACIÓN

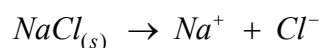
*Una reacción de precipitación es aquella donde se produce un precipitado, es decir, donde una sustancia excede el valor de su solubilidad y el sólido enturbia la solución o se deposita en el fondo del recipiente.*

### SOLUBILIDAD

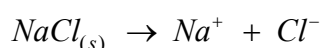
Si tenemos un recipiente que contiene 1 kg de agua a 25 °C y comenzamos a añadir cloruro de sodio al agua, agitando la mezcla después de cada adición, la primera cantidad de sal se disuelve rápidamente según la reacción:



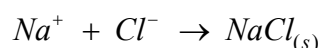
En la ecuación anterior, (ac) sirve para hacer énfasis en que los iones están disueltos en solución acuosa. No obstante, para simplificar, se suele omitir esto:



Si colocamos más NaCl, también se disuelve, pero, gradualmente, el tiempo necesario para que se disuelva una determinada cantidad aumenta, hasta que finalmente ya no es posible disolver más sal. Decimos entonces que hemos preparado una solución saturada. Aunque parece que ha cesado todo cambio en el recipiente, en las superficies de los cristales de NaCl ocurren dos reacciones, una es la disolución de iones  $Na^+$  y  $Cl^-$ :



y otra es la formación del sólido NaCl a partir de los iones  $Na^+$  y  $Cl^-$  en la solución.



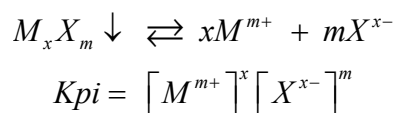
Estas reacciones se producen simultáneamente y a la misma velocidad, de modo que el efecto neto es un equilibrio cinético y termodinámico. Este equilibrio se establece cuando se ha disuelto la cantidad máxima de soluto que es posible disolver en cierto volumen de disolvente, es decir, este equilibrio está relacionado con la solubilidad de dicho soluto.

La *solubilidad* de un soluto en un disolvente dado se define como la concentración del mismo en su solución saturada. También puede definirse como la cantidad en moles de soluto que se obtendrían evaporando un litro de solución saturada o como la cantidad en moles de soluto necesarios para preparar un litro de solución saturada. Algunos solutos son muy solubles en un determinado disolvente, mientras que otros tienen solubilidades tan bajas que no son medibles por métodos directos.

Aunque no exista una insolubilidad completa como tal, el término insoluble se aplica a menudo a una sustancia cuya solubilidad es muy baja. Escasamente soluble y ligeramente soluble son términos que también se usan. La solubilidad depende de las propiedades del soluto, del disolvente, y de la temperatura y de la presión.

### Producto iónico

El producto iónico de una sustancia iónica en solución, simbolizado  $K_{pi}$ , se define como el producto de la concentración de cada uno de los iones de un compuesto poco soluble elevada a la potencia de su coeficiente estequiométrico, y es un valor constante a una temperatura determinada. En general:



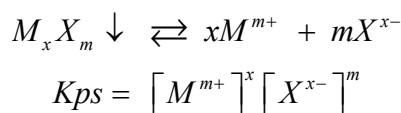
donde: **m** y **x**, son los coeficientes estequiométricos.

↓, que el producto precipita.

**Producto de solubilidad**

El producto de solubilidad, simbolizado Kps se define como el producto de la concentración de cada uno de los iones de un compuesto poco soluble elevada a la potencia de su coeficiente estequiométrico. La diferencia entre el Kpi y el Kps es que este último es un valor de equilibrio, ya que sólo se calcula para soluciones saturadas, y es un valor constante a una temperatura determinada. Se encuentra generalmente tabulado a una temperatura de 25 °C (vea la **Tabla 2.9**).

En general:



donde: **m** y **x**, son coeficientes estequiométricos.

En una solución saturada, donde las concentraciones de los iones son iguales al valor de la solubilidad, se puede calcular el valor de la constante del producto de solubilidad de la siguiente manera:

$$M_x X_m \downarrow \rightleftharpoons xM^{m+} + mX^{x-}$$

Concentración inicial                      s

Concentración en el equilibrio                      x s                      m s

$$K_{ps} = [xs]^x [ms]^m$$

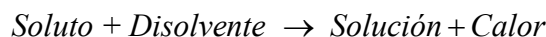
<b>Tabla 2.9    CONSTANTES DE PRODUCTOS DE SOLUBILIDAD DE ALGUNOS COMPUESTOS.</b>			
<b>Compuesto</b>	<b>Kps</b>	<b>Compuesto</b>	<b>Kps</b>
AgBr	1 x 10 <sup>-12</sup>	CaCO <sub>3</sub>	5 x 10 <sup>-9</sup>
AgCl	3.16 x 10 <sup>-10</sup>	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1.58 x 10 <sup>-8</sup>
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	5 x 10 <sup>-12</sup>	Fe(OH) <sub>2</sub>	1.12 x 10 <sup>-15</sup>
AgI	1.58 x 10 <sup>-16</sup>	Fe(OH) <sub>3</sub>	3.16 x 10 <sup>-40</sup>
AgOH	2 x 10 <sup>-8</sup>	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	6.3 x 10 <sup>-18</sup>
AgSCN	2.5 x 10 <sup>-12</sup>	Mg(OH) <sub>2</sub>	1 x 10 <sup>-10</sup>
Al(OH) <sub>3</sub>	1.58 x 10 <sup>-12</sup>	Zn(OH) <sub>2</sub>	1.26 x 10 <sup>-16</sup>
BaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1 x 10 <sup>-6</sup>	--	--

### Clasificación de soluciones según la cantidad de soluto disuelto

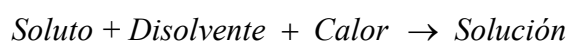
- Cuando se disuelven en agua, algunas sales son ligeramente solubles y forman soluciones saturadas. Una *solución saturada* se llama así cuando el soluto disuelto está en equilibrio con su fase sólida. En una solución saturada, la concentración del soluto es constante a una temperatura determinada y se llama solubilidad, la que se simboliza por “s” y generalmente se expresa en unidades de *mol/litro*. En esta solución saturada algunos iones dejan la estructura cristalina del sólido y pasan a la solución mientras otros toman su lugar. En esta solución el valor del producto de solubilidad tiene un valor constante.
- Una *solución diluida o insaturada* es aquella cuya concentración de soluto es menor que la de una solución saturada. El valor del producto de solubilidad es menor que el de la solución saturada.
- Una *solución sobresaturada* es aquella en la que la concentración de soluto es mayor que la de una solución saturada. El valor del producto de solubilidad es mayor que el de la solución saturada.

### Solubilidad y temperatura

Debido a que la solubilidad es una concentración de equilibrio, podemos aplicar el principio de Le Châtelier con el fin de saber qué pasa cuando cambia la temperatura de una solución saturada. Es importante saber si el proceso de disolución es exotérmico, como es el caso al diluir ácidos fuertes con agua,



o endotérmico

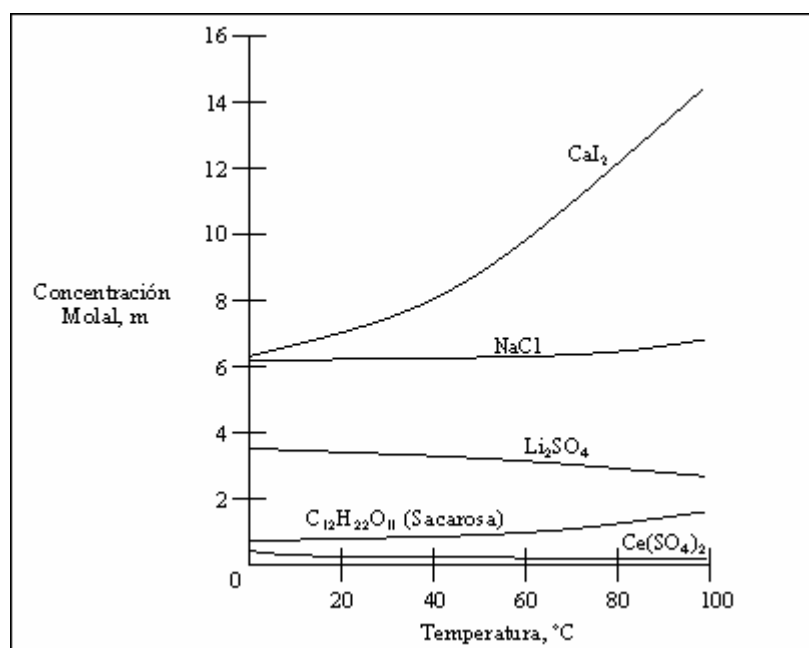


En una disolución endotérmica, como es el caso de la disolución de yoduro de potasio, si aumentamos la temperatura de la solución saturada de KI, predecimos de acuerdo con el principio de Le Châtelier que el equilibrio se desplazará en la dirección en que se consume algo de calor añadido aumentando las concentraciones de los iones en solución. Después de que el equilibrio se ha restablecido a una temperatura mayor, la concentración del soluto disuelto se ha hecho mayor, es decir, la solubilidad aumenta con el aumento de la temperatura.

En una disolución exotérmica, si aumentamos la temperatura de una solución saturada el equilibrio se desplaza hacia donde se consume algo de calor añadido y se forme más soluto sólido (observamos la precipitación de algo de soluto en la solución). Una vez que se restablece el equilibrio a una temperatura más alta, la concentración del soluto disuelto es menor; por ello podemos afirmar que la solubilidad del soluto disminuye con un aumento de la temperatura.

En la **Figura 2.5** se indican las solubilidades de algunos solutos en agua en función de la temperatura.

**Figura 2.5** Cambio de solubilidad con la temperatura para algunos compuestos.



El cambio de entalpia en la disolución de sólidos o líquidos en líquidos, puede ser positiva o negativa. Para soluciones acuosas es positiva comúnmente; por ello la mayoría de las sustancias tienen solubilidades que aumentan con la temperatura. No obstante, esto no debe usarse como una regla empírica, ya que hay muchas excepciones. Cuando los gases se disuelven en líquidos,  $\Delta H_{\text{disolución}}$  es generalmente negativa, es decir, se libera calor. La energía de solvatación generalmente excede la energía necesaria para separar las moléculas de un líquido, por ello en la mayoría de los casos la solubilidad del gas disminuye con la temperatura. Esto casi siempre ocurre con el agua.

Debido al cambio de solubilidad con la temperatura es posible preparar una solución sobresaturada, en la cual la concentración del soluto es mayor que la de una saturada. Esta solución se hace primero preparando una solución saturada, luego removiendo el exceso de soluto mediante filtración u otro medio, y finalmente cambiando las condiciones, de modo que disminuya la solubilidad. Se ha destacado la palabra “puede” debido a que el estado sobresaturado es inestable y tiende a revertirse al saturado, precipitando el exceso de soluto.

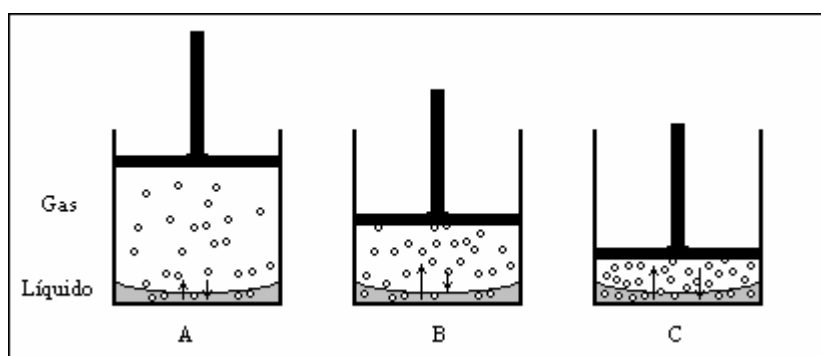
Una solución sobresaturada se puede formar como resultado de una reacción química que se produce en solución. Si el producto de una reacción se forma rápidamente, y su concentración sobrepasa la saturación, se origina una solución sobresaturada donde precipitará soluto hasta que se alcance el equilibrio a una temperatura dada. Es el caso de la precipitación natural de carbonatos y sulfatos.

### Solubilidad y presión

La solubilidad de los sólidos y de los líquidos en disolventes líquidos es prácticamente independiente de la presión. Según el principio de Le Châtelier un aumento de presión debería favorecer el proceso de disolución si el volumen de la solución es menor que los del disolvente y del soluto sin mezclar. En este caso, la solubilidad aumentaría con el aumento de la presión. El cambio de volumen que acompaña el proceso de disolución puede determinarse a partir de información sobre la densidad, pero siempre es pequeño, de modo que el efecto de la presión en las solubilidades de sólidos y líquidos es casi siempre despreciable.

Los gases siempre se disuelven en los líquidos con una disminución considerable del volumen total. Esto significa que el aumento de la presión favorece la solución. Si un gas y su solución saturada se envasan en un cilindro con un pistón ajustado herméticamente, **Figura 2.6 (A)**, un aumento de la presión **(B)** aumenta la disolución del gas, de modo que cuando el sistema vuelve al equilibrio **(C)** la presión no es tan alta como lo sería si el gas no se disolviera en el líquido y, por lo tanto, el sistema no estuviese en equilibrio. A presión más alta, la solubilidad del gas es mayor respecto de su solubilidad al comienzo. Una disminución en la presión conduce, por lo tanto, a una disminución en la solubilidad del gas. Cuando se abre una botella de refresco, por ejemplo, se disminuye la presión parcial del dióxido de carbono en la parte superior de la botella, y esto conduce a la disminución de la solubilidad del  $\text{CO}_2$  en el refresco, y comienza a salirse de la solución que está ahora sobresaturada y se forma espuma.

**Figura 2.6** Efecto de la presión sobre la solubilidad de un gas en un líquido.  
A) Presión baja. B) Presión aumentada. C) Presión alta.

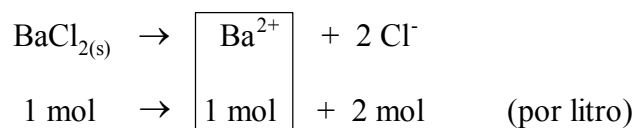


### Solubilidad y precipitación

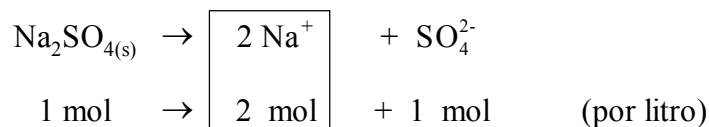
Cuando la concentración de un producto comienza a exceder el valor de su solubilidad en el disolvente, se precipita el exceso hasta que lo único que permanezca en solución sea la cantidad de sustancia que corresponda a una solución saturada. Por ejemplo, considere la formación de sulfato de bario,  $\text{BaSO}_4$ . El  $\text{BaSO}_4$  tiene una baja solubilidad en agua, cerca de  $4 \times 10^{-5} \text{ M}$ . Esto significa que sólo  $4 \times 10^{-5} \text{ mol}$  de  $\text{BaSO}_4$  se disuelven en agua para formar un litro de solución saturada, de modo que la solución saturada resultante contiene  $4 \times 10^{-5} \text{ M}$  de  $\text{Ba}^{2+}$  y  $4 \times 10^{-5} \text{ M}$  de  $\text{SO}_4^{2-}$ .



Mezclemos ahora 0.5 L de BaCl<sub>2</sub> 1 M con 0.5 L de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M. La primera de estas soluciones contiene Ba<sup>2+</sup> en una concentración 1 M, debido a la formación de iones bario como se muestra en la siguiente ecuación química:



y la segunda contiene SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> también en una concentración 1 M.



en 0.5 L de solución 1 M de Ba<sup>2+</sup> existen 0.5 mol de Ba<sup>2+</sup>:

$$\frac{1 \text{ mol Ba}^{2+}}{1 \text{ L Solución}} \times 0.5 \text{ L solución} = 0.5 \text{ M}$$

Análogamente, los 0.5 L de solución 1 M de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> contienen 0.5 mol de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Suponiendo que el volumen final es un litro, la concentración de Ba<sup>2+</sup> después de la mezcla sería:

$$\frac{0.5 \text{ mol Ba}^{2+}}{1 \text{ L Solución}} = 0.5 \frac{\text{mol Ba}^{2+}}{\text{L Solución}} = 0.5 \text{ M}$$

Asimismo, la concentración de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> después de la mezcla sería 0.5 M, pero en una solución saturada, las concentraciones de Ba<sup>2+</sup> y de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> son sólo 4×10<sup>-5</sup> M cada una, así que el BaSO<sub>4</sub> continuará precipitando hasta que las concentraciones de Ba<sup>2+</sup> y de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> se reduzcan hasta 4×10<sup>-5</sup> M, punto en el cual la solución queda saturada. Cada vez que los iones de un electrólito insoluble se introducen separadamente en una solución de modo que la concentración final del electrólito exceda su solubilidad, entonces parte de él se precipitará.

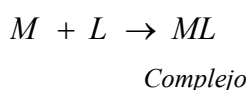
### Algunas reglas útiles de solubilidad

1. Todos los ácidos inorgánicos son solubles.
2. Todos los compuestos comunes de los metales alcalinos son solubles, excepto, algunos compuestos de Li.
3. Todos los nitratos (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) son solubles.

4. La mayoría de los acetatos comunes ( $C_2H_3O_2^-$ ) son solubles, excepto el  $AgC_2H_3O_2$  y  $Hg_2(C_2H_3O_2)_2$ .
5. La mayoría de los sulfatos comunes ( $SO_4^{2-}$ ) son solubles, excepto  $CaSO_4$ ,  $SrSO_4$ ,  $BaSO_4$ ,  $PbSO_4$ ,  $Ag_2SO_4$  y  $Hg_2SO_4$ .
6. La mayoría de los haluros comunes (sales que contienen el ion haluro negativo) son solubles, excepto a) cloruro, bromuro y yoduro de  $Ag(I)$ ,  $Pb(II)$  y  $Hg(I)$ ; el yoduro mercuríco ( $HgI_2$ ); b) fluoruros de  $Mg$ ,  $Ca$ ,  $Sr$ ,  $Ba$ , y  $Pb(II)$ .
7. La mayoría de los carbonatos ( $CO_3^{2-}$ ), cromatos ( $CrO_4^{2-}$ ), oxalatos ( $C_2O_4^{2-}$ ), fosfatos ( $PO_4^{3-}$ ) y sulfitos ( $SO_3^{2-}$ ) son insolubles.
8. La mayoría de hidróxidos ( $OH^-$ ) son insolubles, excepto hidróxidos de  $Sr$  y  $Ca$ .

### REACCIONES DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS

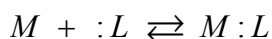
*Un complejo es un conjunto formado por la asociación de dos o más especies químicas.*



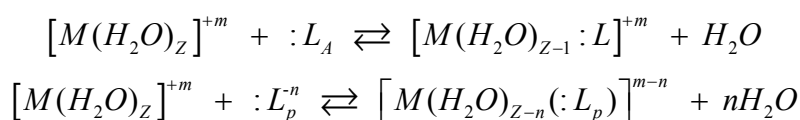
La definición es muy amplia y puede incluir la mayor parte de las reacciones químicas. Así, pueden tratarse como procesos de formación de complejos la asociación de un protón con una base, la formación de una sal poco soluble y la formación de un par iónico en un disolvente de baja constante dieléctrica. De acuerdo con la teoría electrónica de Lewis, los complejos o compuestos de coordinación se forman a partir de un mecanismo donador-aceptor de pares de electrones entre dos o más constituyentes químicos diferentes.

La molécula que forma complejos con los iones (generalmente metálicos) se denomina ligando, los electrones en cada enlace los proporciona el ligando, que es el donador de electrones, mientras que el ión metálico es el aceptor de electrones.

El proceso de formación de un complejo se puede representar como:



Donde **M** es el catión metálico, **:L** es el ligando con el par de electrones y **M:L** es el complejo metal-ligando. La formación de complejos involucra un reemplazo por parte del ligando de una o más moléculas de agua del disolvente que rodea al ión metálico:



Donde **Z** es el número o índice de coordinación, **m** la carga del ión metálico o el nivel de oxidación, **L<sub>A</sub>** representa al ligando aprótico el cual ni acepta ni cede electrones en su molécula, **L<sub>P</sub>** representa al ligando prótico el cual sí es capaz de aceptar o ceder protones, **n** es la carga del ligando.

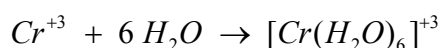
Una reacción de formación de complejos es la transferencia de uno o más pares de electrones del ligando **L** al ión metálico **M**. El par de electrones pertenece simultáneamente a ambas especies, formándose un enlace covalente que es tan fuerte en algunos casos que el complejo puede ser aislado como un compuesto químico definido. En otros complejos el enlace no es tan fuerte y se pueden disociar casi totalmente cuando se disuelven en agua.

El ión metálico puede aceptar uno o más pares de electrones dependiendo de su configuración electrónica, es decir, puede coordinar con diferente número de ligandos:



Donde **n** es el número de coordinación del complejo **ML<sub>n</sub>**. Esta valencia de coordinación se explica por la tendencia que tienen los iones metálicos de alcanzar la configuración electrónica del gas inerte.

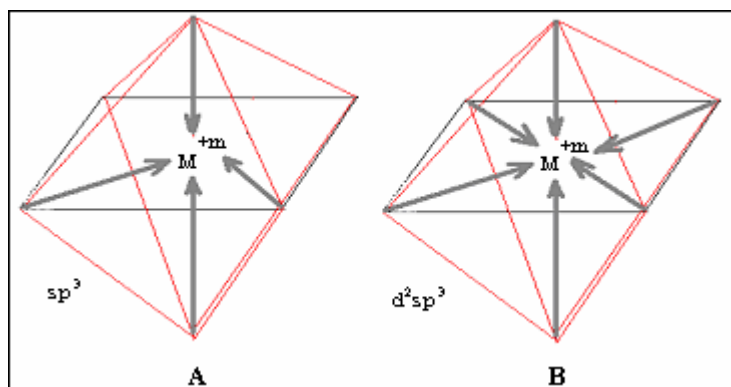
Como las moléculas de agua son donadoras de pares de electrones, los iones metálicos en disolución acuosa están en forma de acuo-complejos. El ión crómico forma uno de estos en el agua:



Además de las seis moléculas de agua de la primera esfera de hidratación de este ion, otras moléculas de agua están más débilmente ligadas al complejo.

Tabla 2.10 ALGUNOS COMPLEJOS COMUNES.		
$[Co(NH_3)_6]^{+3}$	$[Co(NH_3)_3]Cl_3$	$[Zn(OH)_4]^{-2}$
$[Fe(NCS)(H_2O)_5]^{+2}$	$[Cr(H_2O)_6]^{+3}$	$[Pt(NH_3)_2]Cl_2$
$[Cu(NH_3)_4]^{+2}$	$[Ag(NH_3)_2]^+$	--
$[Fe(CN)_6]^{-4}$	$[Cu(CN)_2]^-$	--

Figura 2.7 A) Los complejos con número de coordinación 4, tetraédricos, los caracteriza la hibridación  $sp^3$  como los complejos  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ ,  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{-2}$ . B) Los complejos con número de coordinación de 6 son octaédricos, muestran enlaces híbridos  $d^2sp^3$ , por ejemplo  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ .



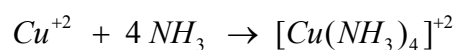
Como se muestra en la **Figura 2.7**, los ligandos que coordinan con el átomo central están geoméricamente ordenados alrededor de dicho átomo. Las estructuras geométricas no son siempre simétricas porque existe cierta distorsión motivada por los ligandos.

En general las propiedades del ion metálico y del ligando que influyen en la coordinación son las siguientes:

- **Tamaños y cargas.**- Influyen fuertemente en las fuerzas y enlaces electrostáticos.
- **Momento dipolo.**- El valor del momento dipolo indicará la extensión de la separación de la carga en un ligando, que a su vez influye en la habilidad para actuar electrostáticamente o en aparear electrones. Por ejemplo, el ion cloruro es demasiado grande (en comparación con el flúor) y las fuerzas electrostáticas disminuyen con el cuadrado de la distancia, de igual manera el débil dipolo del amoníaco no puede competir con el momento dipolar más fuerte del agua.
- **Deformación del ion central en presencia de un campo de electrones.**- La estructura electrónica del ion central se modificara. Generalmente se incrementará la deformación cuando los electrones de los subniveles internos aumentan.
- **Polarización del ligando.**- La estructura electrónica del ligando se verá afectada por la presencia de un campo eléctrico proporcionado por el ion metálico y el efecto aumentará por el incremento del campo eléctrico.
- **Factores diversos.**- Varios otros factores, como los requisitos estéricos, grado de hidratación, propiedades dieléctricas y otros también deben considerarse.

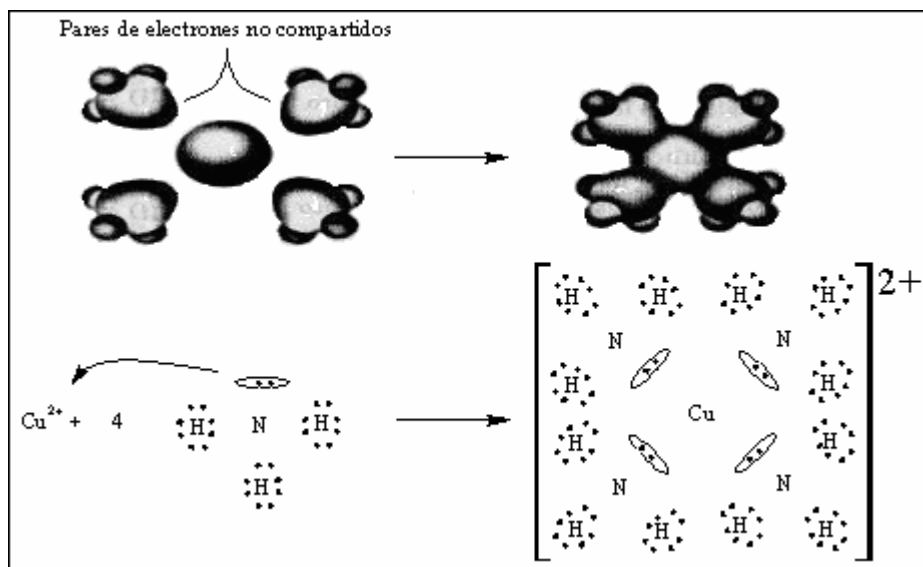
### Formación de complejos desde el punto de vista de la teoría ácido-base de Lewis

La formación de un complejo puede verse como una ilustración del comportamiento ácido-base según Lewis. Así, cuando el ion cúprico forma complejos con cuatro ligandos de amoníaco, cada una de las moléculas de amoníaco dona un par de electrones para formar un enlace covalente coordinado con el ion cúprico, como se indica en la **Figura 2.8**.

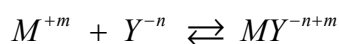


En esta reacción el  $\text{Cu}^{2+}$  actúa como un ácido de Lewis y el  $\text{NH}_3$  como una base de Lewis.

Figura 2.8 Formación de un ion complejo (tetramina cúprica): una reacción ácido-base de Lewis.



Este comportamiento es similar a una reacción de intercambio protónico de acuerdo a la teoría de Lewis, en el que el ácido es el ion metálico y la base el ligando. El grado en el que llega a formarse un complejo o compuesto de coordinación puede expresarse mediante una constante llamada *constante de estabilidad*.



donde **M**, es el ión metálico de carga **m**

**Y**, el ligando de carga **n**

$$K_{ESTABILIDAD} = \frac{[MY]^{-n+m}}{[M^{+m}][Y^{-n}]}$$

La constante de estabilidad absoluta o de formación nos define la relación del complejo formado, en equilibrio con los iones metálicos libres en solución. Cuanto mayor sea el valor numérico de la constante de estabilidad mayor, será la estabilidad del complejo. La magnitud de la constante de estabilidad no revela cómo el sistema alcanza el equilibrio y cuánto tiempo requiere para alcanzar dicho equilibrio, por lo que se requiere conocer:

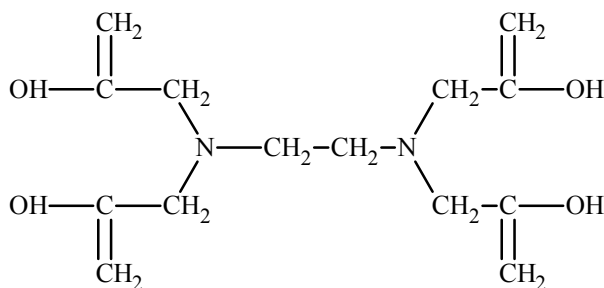
- La cinética de la reacción.
- La constante de hidrólisis del ion metálico.
- El intervalo de pH en que se verifica la reacción.

Un ejemplo de las reacciones de formación de complejos, son las reacciones con el EDTA, ácido edético y sus sales (Edetatos) como agentes quelatantes; esto es, ellos forman complejos estables solubles en agua con metales tierra alcalinos y iones de metal pesado. Los agentes quelantes son con frecuencia descritos como eliminador de iones en solución; o secuestrantes. La estabilidad del complejo metal-edetato depende del ion metálico involucrado y también del pH. El quelato de calcio es relativamente frágil y la formación de los quelatos de metales pesados, como el hierro, el cobre y el plomo, lo desplazan liberando iones de calcio. Por esta razón el edetato de calcio disódico se usa terapéuticamente en caso de envenenamiento.

El ácido edético y los edetatos se usan principalmente como antioxidantes (sinergia), también en conjunto como secuestrante de trazas de iones metálicos, particularmente el cobre, el hierro y el manganeso; poseen algunas actividades antimicrobianas.

El ácido edético y el edetato disódico también se usa como ablandador de agua, para formar quelatos que van de calcio y magnesio, iones presentes en aguas duras. El edetato de calcio disódico no es efectivo en este caso.

Figura 2.9 Ácido edético, EDTA o Ácido etiléndiaminotetra acético.



## EMULSIONES

Las emulsiones y las suspensiones son dos sistemas de naturaleza muy similar cuyas principales diferencias consisten en el tipo y tamaño de las partículas y en su distribución.

### DEFINICIÓN

*La emulsión es un sistema de dos fases que consiste de dos líquidos parcialmente miscibles, uno de los cuales está disperso en el otro en forma de gotas muy pequeñas. La fase dispersa o interna (discreta) es la que se encuentra disgregada en gotas o glóbulos y generalmente es la que está también en menor proporción, y la fase continua, dispersante o externa es el líquido circundante y generalmente es el que se encuentra en mayor proporción.*

La espuma es un sistema de dos fases similar a la emulsión en el que la fase dispersa es un gas. La niebla es lo contrario a la espuma, el aire es la fase continua y el líquido la fase dispersa.

### Tipos de emulsiones

El tipo de emulsión depende de:

- La naturaleza de los constituyentes.
- Las proporciones relativas de éstos.
- El modo de preparación.

Las emulsiones pueden ser:

- Emulsión de aceite en agua (o/w) donde la fase continua es el agua. En este tipo de emulsiones, las gotas de aceite se deforman cuando se aplica una fuerza de corte.
- Emulsión de agua en aceite (w/o) donde la fase continua es el aceite. En este tipo de emulsiones, los glóbulos de agua se comportan como esferas indeformables.
- Emulsión mixta o dual, donde ambos tipos de emulsión pueden estar presentes en un mismo sistema.

Una emulsión del tipo aceite en agua se puede transformar en una emulsión agua en aceite, o viceversa, modificando la relación de volúmenes de las dos fases líquidas o el tipo de sustancia emulsificante adicionada; a este fenómeno se le conoce como *inversión*.

## PROPIEDADES DE UNA EMULSIÓN

Las propiedades de una emulsión dependen de la composición y de la forma de preparación de ésta, y en conjunto definen su estabilidad.

Algunas de sus propiedades son:

### ➤ Solubilidad

Está determinada por la fase continua: si ésta es hidrosoluble o hidrofílica, la emulsión puede ser diluida en agua, mientras que si es oleósoluble o hidrofóbica, la emulsión se puede disolver en aceite. Si se reduce la viscosidad aumenta la solubilidad.

### ➤ Tamaño de partícula

La fase interna de una emulsión se encuentra en forma de gotas que van desde 10 a 150 *micras* (macroemulsiones) y de 0.5 a 50 *micras* (microemulsiones o micelas). Si el número de gotas más pequeñas aumenta, la estabilidad de la suspensión es mayor.

El tamaño de partícula está determinado por la cantidad y el tipo de emulsificante, el orden de adición de los componentes y el tipo de agitación. El tamaño de partícula también influye en el color y en la apariencia de la suspensión.

### ➤ Movimiento Browniano

Es un movimiento continuo, en zigzag y al azar de las partículas cuando se ven al microscopio, y tiene un efecto negativo sobre la estabilidad de la emulsión, puesto que aumenta la probabilidad de colisión de las partículas, y si se forman agregados, las fases pueden separarse (floculación).

Por otro lado la clarificación artificial consiste en agregar determinadas sustancias en estado coloidal, las cuales al coagular y flocular, arrastran por acción fisicoquímica los compuestos coloidales. La coagulación y floculación son dos procesos dentro de la etapa de clarificación. Ambos procesos se pueden resumir como una etapa en la cual las partículas se aglutinan en pequeñas masas llamadas *flóculos* tal que su peso específico supera a la del líquido y pueden precipitar.

La *coagulación* se refiere al proceso de desestabilización de las partículas suspendidas de modo que se reduzcan las fuerzas de separación entre ellas. La floculación tiene relación con los fenómenos de transporte dentro del líquido para que las partículas hagan contacto.

La *floculación* es el proceso mediante el cual las moléculas ya desestabilizadas entran en contacto, agrandando los flóculos y facilitando la precipitación.



La *coalescencia*, es el proceso de crecimiento de las gotas de líquido. Dos gotas chocan entre ellas mismas y permanecen unidas, constituyendo así una gota de mayor tamaño, lo cual da origen a que una emulsión se rompa y pierda su estabilidad.

➤ **Viscosidad**

Cuando hay exceso de fase continua, la viscosidad de una emulsión es prácticamente la viscosidad de dicha fase, y aumenta al aumentar la proporción de la fase dispersa.

La viscosidad de una emulsión se puede modificar de la siguiente manera:

PARA REDUCIR LA VISCOSIDAD	PARA AUMENTAR LA VISCOSIDAD
Se aumenta la proporción de la fase continua	Se agregan espesadores como gomas y geles.
Se reduce la viscosidad de la fase continua	Se aumenta la proporción de la fase dispersa.
	Se reduce el tamaño de las gotas.

➤ **Conductividad eléctrica**

Permite distinguir entre los diferentes tipos de emulsiones. Los estudios de conductividad se relacionan ampliamente con las emulsiones de petróleo crudo, y esto es de esperar, debido a que se emplean métodos eléctricos para la separación de tales emulsiones.

➤ **Estabilidad de las emulsiones**

Es la propiedad más importante. Se mide la estabilidad por la velocidad con la cual las gotas de la fase dispersa se agrupan para formar una masa de líquido que se separa después por gravedad.

La estabilidad se representa por el tiempo de conservación, sin ruptura (sin separación de fases), de una emulsión en condiciones normales de almacenamiento. También existen pruebas de estabilidad acelerada, usando centrifugación. Se mide también la estabilidad a temperaturas elevadas, a agentes químicos y la resistencia a la acción mecánica.

Para formar una emulsión estable de aceite en agua, las partículas de aceite deben reducirse al mínimo. Si se trata de preparar una solución que contenga poco aceite y mucha agua, las minúsculas partículas de aceite deben estar totalmente rodeadas de partículas de agua para poder estar en suspensión en ella.

Para que una emulsión sea estable se requiere:

- La existencia de una película interfacial entre las dos fases.
- Una débil tensión interfacial, que se consigue con agentes tensoactivos que se adsorben en la interfase.

## TENSOACTIVOS

Un *surfactante*, o *agente superficialmente activo*, es una especie química que es activa en la interfase entre dos fases, como un detergente, que es activo en la interfase entre las fases hidrófila e hidrófoba. El detergente se acumula en la interfase y modifica la tensión superficial. La tensión superficial disminuye cuando un soluto se acumula en la interfase, siendo el soluto en este caso el agente tensoactivo. Un agente tensoactivo tiene una molécula que tiene una parte hidrofílica unida a una parte hidrofóbica, que generalmente es, o contiene, una cadena hidrocarbonada.

**Balance Hidrófilo-Lipófilo (HLB por sus siglas en inglés)**

En 1949 Griffin propuso una escala que mide la fuerza relativa de las partes hidrófila y lipófila llamada *Balance Hidrófilo-Lipófilo*, y asigna un valor a los grupos funcionales de los tensoactivos. Números de 0 a 20 han sido atribuidos a una serie de tensoactivos.

La relación propuesta es:

$$HLB = VGH - VGL + 7$$

donde: **VGH**, valor de los grupos hidrófilos (suma de valores)

**VGL**, valor de los grupos lipófilos (suma de valores)

Un valor pequeño de HLB (3 a 6) dará una emulsión agua en aceite y un valor elevado de HLB (8 a 18) dará una emulsión de aceite en agua. Muchas propiedades pueden ser correlacionadas con el HLB. Sin embargo esta escala no se aplica más que a los tensoactivos no iónicos que pertenecen a una familia de productos de condensación de alcoholes de cadena larga con el polioxietileno. La **Tabla 3.1**, muestra una clasificación de este tipo de agentes tensoactivos según su valor de HLB:

Tabla 3.1 CLASIFICACION DEL AGENTE TENSOACTIVO.	
Valor de HLB	Clasificación del Agente
4 a 6	Emulsionante tipo agua en aceite
7 a 9	Agentes humectantes
8 a 13	Emulsionante tipo aceite en agua
13 a 15	Detergentes
15 a 18	Solubilizantes

### Emulsificantes

Para obtener una mezcla homogénea de varios líquidos o sólidos inmiscibles entre sí, se recurre a una sustancia llamada *emulsionante* o *emulsificante*. Los emulsificantes permiten mezclar sustancias de distinta naturaleza modificando la superficie de las partículas. Así, un emulsificante es un agente tensoactivo con el que se pueden preparar emulsiones.

Los emulsificantes pueden ser de varios tipos:

- Emulsificantes que desprenden iones cuando se disuelven en agua ("emulsiones ionizadas"), y pueden ser aniónicos o catiónicos.
- Emulsificantes que no desprenden iones cuando se disuelven en agua (emulsiones "no ionizadas").

En muchas ocasiones, el agente emulsificante se disuelve en la fase continua, lo que se debe tener presente al añadir agentes estabilizadores coloidales que pueden afectar la viscosidad.

### Mecanismo de acción de los emulsificantes

Al formarse una emulsión con agua y aceite, el emulsificante o tensoactivo se coloca en la interfase entre el agua y el aceite, con su cadena hidrófoba orientada hacia el aceite y el grupo hidrófilico orientado hacia el agua. Se forman entonces *micelas*, que son gotas esféricas de un líquido separadas del otro líquido mediante una película de tensoactivo.

La eficacia de un emulsificante depende del modo e intensidad de la agitación y de la forma en cómo se agrega el emulsificante.

La formación de una emulsión, ya sea de aceite en agua (*directa*) o de agua en aceite (*inversa*), dependerá de la solubilidad relativa del emulsificante en las dos fases, por lo tanto, un surfactante (o tensoactivo) preferentemente soluble en agua, como el oleato de sodio<sup>1</sup>, formará una emulsión directa porque disminuye la tensión superficial en el lado del agua de la interfase aceite/agua, y la interfase tiende a curvarse hacia el lado que tiene mayor tensión superficial, formando una gota de aceite rodeada de agua. Por otro lado, los oleatos de calcio y magnesio son solubles en aceite, pero no en agua y, por lo tanto, forman emulsiones inversas.

### Ejemplos de emulsificantes

Los emulsificantes típicos para emulsiones directas que se usan en los fluidos con base agua, son:

---

<sup>1</sup>.- El oleato de sodio es una sal que resulta de combinar el ácido oleico con una base. El ácido oleico es un ácido etilénico  $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CO}_2\text{H}]$  de la transformación de materias grasas en jabón.

- Sulfatos o sulfonatos de alquil-aril.
- Ácidos grasos polioxietilénicos.
- Ésteres.
- Éteres.

Una emulsión directa de aceite en agua puede romperse agregando emulsionante de agua en aceite. La emulsión se invertirá si se añade demasiado emulsionante contrastante.

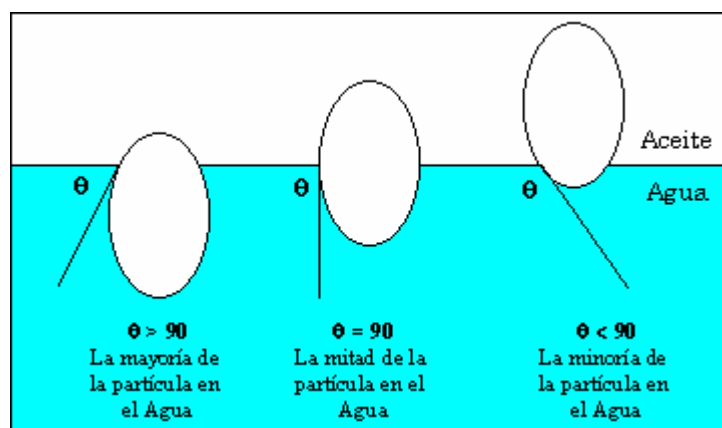
Se pueden formar emulsiones estables sin la presencia de un surfactante, por la adsorción de sólidos finamente divididos, tales como:

- arcillas,
- CMC (carboximetilcelulosa),
- almidón y
- otros materiales coloidales,

en la interfase aceite/agua. Una película de partículas sólidas se encarga entonces de rodear a las gotas dispersas, lo cual evita su colisión. Puesto que las partículas no bajan la tensión interfacial significativamente, se conocen como “emulsificantes mecánicos”.

Con objeto de formar emulsificantes estables, las partículas deben ser ligeramente humectables en aceite y ligeramente humectables en agua, de tal forma que permanezcan parcialmente en cada fase. Como se muestra en la **Figura 3.1**, idealmente las emulsiones más estables se forman cuando el ángulo de contacto entre las dos fases es de  $90^\circ$ .

Figura 3.1 Diagrama idealizado, en donde se muestra el efecto del ángulo de contacto sobre la inmersión de la partícula. La emulsión más estable se forma cuando  $\theta = 90^\circ$ .



Las arcillas dispersadas y varios aditivos coloidales, esencialmente los lignosulfonatos en solución alcalina, actúan como agentes emulsionantes mecánicos, formando emulsiones directas completamente estables, agregando únicamente el aceite y proporcionando la agitación mecánica suficiente.

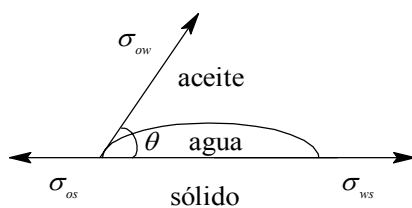
Las emulsiones mecánicas no son tan estables como las químicas. Cuando no se ha alcanzado la suficiente estabilidad, la emulsión puede estabilizarse agregando pequeñas cantidades de un emulsionante químico adecuado.

### TEORÍA DE LAS EMULSIONES

La anomalía aparente de dos líquidos prácticamente inmiscibles, uno que tiene una densidad materialmente mayor que el otro, que adquieren una condición de emulsión íntima y permanente, ha provocado muchas teorías. Las explicaciones más recientes se han basado en los principios de la química coloidal, con la que todo el tema de las emulsiones se considera ahora íntimamente ligado a esta. Las partículas dispersas de material extraño, llamadas “coloides”, que se mantienen en suspensión permanente en los líquidos, aparentemente siguen leyes físicas particulares que dan por resultado un comportamiento muy diferente al de otras sustancias que no tienen propiedades coloidales. La arcilla (o barro) es una sustancia coloidal bien conocida, y algunas arcillas permanecen en suspensión en el agua por largos periodos de tiempo después de agitarlas para obtener una dispersión suficiente de las partículas de arcilla. Los glóbulos minúsculos de agua en una emulsión de agua aceite se cree que siguen las mismas leyes físicas que controlan la suspensión de la arcilla en el agua.

Diferentes trabajos de investigación se basan en la naturaleza de la película interfacial como la principal aportadora a la estabilidad de la emulsión, puesto que contribuye a la resistencia y compatibilidad de estas.

La tensión interfacial se puede representar por el siguiente esquema:



En donde se tiene:

$$\sigma_{os} = \sigma_{ws} + \sigma_{ow} \cos \theta$$

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{os} - \sigma_{ws}}{\sigma_{ow}}$$

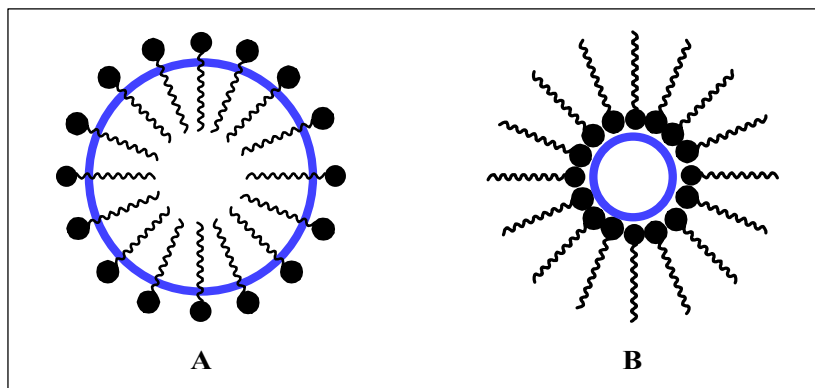
$\sigma_{ow}$ , Tensión interfacial del contacto aceite-agua

$\sigma_{ws}$ , Tensión interfacial del contacto agua-sólido

$\sigma_{os}$ , Tensión interfacial del contacto aceite-sólido

En la mayoría de las emulsiones, el aceite es la fase dispersa y el agua es la fase continua, pero las emulsiones inversas, en las cuales el agua es la fase dispersa, se pueden lograr con un emulsificante adecuado, que evita que las partículas dispersas vuelvan a juntarse y formen una fase, disminuyendo así la tensión interfacial y estabilizando la emulsión. Para hacer esto, el emulsificante deberá construir gradualmente una película fuerte alrededor de las gotas (micela) para estabilizar su condición. (vea la **Figura 3.2**).

Figura 3.2 A) Representación de una micela normal de aceite en agua. B) Representación de una micela inversa de agua en aceite. El círculo negro representa la parte hidrofílica de la molécula de tensoactivo, mientras la parte ondulada representa la cadena hidrófoba de la misma.



Otro mecanismo por el cual las gotas llegan a estabilizarse es a través de la adsorción de iones de la solución. Las partículas cargadas eléctricamente repelen a las otras y posteriormente evitan su combinación (*fenómeno de ionización*).

### CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE EMULSIONES DE PETRÓLEO CRUDO

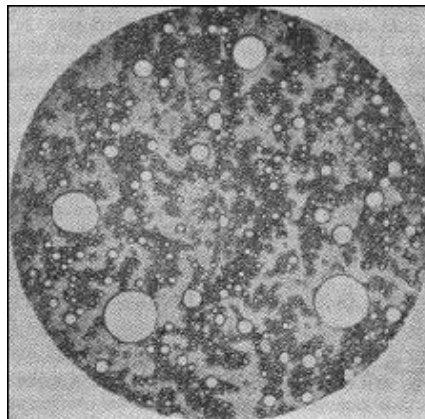
El agua y el petróleo crudo son ordinariamente inmiscibles y son solubles uno en otro sólo en grado muy pequeño. Cuando se agita un aceite parafinoso puro con agua destilada en un recipiente cerrado, ocurre una cierta mezcla debido a que el agua se suspende en forma de glóbulos esféricos en el aceite. Sin embargo, ésta es puramente una mezcla mecánica, y si se permite que los fluidos queden en reposo durante cierto tiempo, se separan pronto, uniéndose las partículas de agua nuevamente para formar una capa continua en el fondo del recipiente, quedando abajo del aceite. No ocurre una emulsión permanente de los dos fluidos. El agua emulsionada en el aceite se acumula como una capa de densidad intermedia, entre la capa de agua en el fondo del recipiente y la capa menos densa de aceite libre de agua que flota arriba, esto es, se obtiene un sistema líquido de tres fases.

Las emulsiones adquieren con frecuencia propiedades físicas que difieren marcadamente de las que tienen los líquidos puros que las componen, especialmente en color y viscosidad. También difieren, por supuesto, en que son mezclas heterogéneas más que fluidos de propiedades y constitución uniformes. Las emulsiones de petróleo crudo que hay en la naturaleza son casi siempre del tipo de agua en aceite, aunque ocasionalmente se advierten cantidades del tipo inverso.

Los estudios microscópicos de emulsiones de campos petroleros han demostrado que los glóbulos de agua son de tamaño variable, desde partículas pequeñas de  $1 \times 10^{-8}$  m hasta glóbulos de varios milímetros de diámetro. La **Figura 3.3**, reproducida de una microfotografía de una emulsión típica de una muestra de petróleo crudo, ilustra la variación característica del tamaño y

la distribución de los glóbulos de agua. Es probable, sin embargo, que los glóbulos más grandes estén suspendidos mecánicamente como consecuencia del empaque apretado de glóbulos más pequeños que los rodean y por la alta viscosidad que generalmente tienen esas mezclas.

**Figura 3.3** Microfotografía de una emulsión de una muestra de petróleo crudo de campo.



Los glóbulos minúsculos de agua, vistos al microscopio, parecen moverse libremente en la masa de aceite en el que están suspendidos, pero muestran una muy definida renuencia a unirse cuando se juntan, estando aparentemente cubiertos de una película elástica de material aceitoso que puede romperse sólo con dificultad. Si se juntan a fuerza y se deforman mecánicamente, los glóbulos de agua muestran una tendencia a partirse en partículas aún más pequeñas en vez de unirse.

Las emulsiones de aceite exhiben una considerable variación en su estabilidad. Generalmente, algo del agua suspendida muestra una tendencia a asentarse lentamente y a separarse del aceite, pero con frecuencia el agua parece estar prácticamente en suspensión permanente. Aparentemente el tamaño de los glóbulos de agua y su dispersión, o la distancia que los separa, tiene mucho que ver para determinar la estabilidad de la mezcla. Las emulsiones que contienen glóbulos de agua grandes y comparativamente pocos, muestran mayor tendencia a separarse que otras en las que las gotitas de agua son más numerosas y de menor tamaño.

### **Ruptura de las emulsiones del petróleo crudo**

Prácticamente, todo petróleo crudo *in situ* está en contacto con la llamada agua de la formación dispersa en los poros del yacimiento, y por lo menos un poco de esta salmuera, o quizás agua de los flancos o del fondo, se extrae simultáneamente con el aceite. La proporción de agua puede ser mayor, particularmente cuando cae la presión del yacimiento, y cuando esto sucede es muy probable que el agua suba a la superficie emulsionada con el aceite. Parece probable que las emulsiones se formen por la agitación que lleva consigo la producción-bombeo o flujo a través de pequeños orificios- y cualquier cosa que disminuya esa agitación reduce la formación de la emulsión.

Se observa que prácticamente nunca se producen emulsiones con el petróleo crudo (petróleo) parafínico de baja densidad, y en cambio son frecuentes con aceites pesados de tipo asfáltico. Un trabajo precursor sobre la naturaleza de las emulsiones fue realizado por Sherrick, quien pudo demostrar que son siempre del tipo de agua en aceite, y que en sus muestras las partículas de agua estaban cargadas negativamente. Sugirió que los agentes emulsionantes y estabilizadores son partículas de lodo que transportan películas de material asfáltico adsorbido. También estudió la influencia del contenido salino en el agua sobre la naturaleza y magnitud de la carga eléctrica de las partículas de agua. Más tarde se demostró que prácticamente cualquier emulsión puede descomponerse al eliminar de la misma el asfalto por un medio u otro. La importancia de los componentes asfálticos fue indicada por la observación de que el aceite recuperado de una emulsión era más viscoso, de mayor peso específico, y presentaba un residuo carbonoso mayor que la parte no emulsionada del mismo petróleo crudo; esto debe indicar acumulación del asfalto pesado del petróleo crudo en la emulsión.

El contenido en agua de las emulsiones puede alcanzar el 60 %, pero normalmente oscila entre 3 % y 20 %. En ciertos casos estudiados, las gotitas de agua variaban de  $2 \times 10^{-5}$  mm y 0.2 mm de diámetro; en estos casos estaban cargadas positivamente, pero podían cambiar fácilmente de signo.

La ruptura de las emulsiones del petróleo crudo sigue las mismas líneas generales que para otros tipos de emulsión. Existen varios métodos para romper emulsiones de aceites que difieren en eficacia con respecto a la centrifugación:

➤ **Decantación por gravedad o centrifugación**

En este método se deja separar la emulsión aprovechando la fuerza de gravedad o mediante la aplicación de una fuerza centrífuga que permita la separación de las fases.

➤ **Ruptura por contacto-filtración**

La ruptura por contacto se efectúa mediante percolación de la emulsión a través de una masa de virutas de madera u otro material conglomerante de gran superficie. Parece preferible una masa de contacto humedecida selectivamente por la fase interna de la emulsión.

➤ **Precipitación eléctrica**

La separación eléctrica se basa en el principio de Cottrell. La emulsión, calentada a unos 71 °C, se expone a una corriente alterna de alto voltaje (por ejemplo a unos 16 000 V o aún mayor). Las partículas de agua se alinean en cadenas y se reúnen formando gotitas lo suficientemente grandes para decantar por gravedad.



### ➤ Calentamiento

El calentamiento se suele realizar bombeando la emulsión a través de un intercambiador de calor y descargando en un evaporador. Debe tenerse cuidado en evitar que se deposite sal seca en los tubos de calefacción; no debe permitirse que el agua se evapore antes de llegar al evaporador.

### ➤ Tratamiento químico

La mayoría de las emulsiones del petróleo crudo se rompen por medio de tratamiento químico. Para ello se sigue frecuentemente el principio de suministrar un agente tal que, añadido solo, formaría una emulsión de tipo opuesto al que prevalece en el sistema. Así, a una emulsión de agua en aceite se debe añadir un jabón sódico, el cual tiende por sí mismo a formar una dispersión de aceite en agua. Se han aplicado extensamente y con éxito métodos de esta clase, aunque el problema es generalmente más complicado. Una dificultad es que los agentes emulsionantes del tipo aceite en agua no suelen ser solubles en el petróleo crudo, que normalmente es la fase externa, de forma que es necesario incluir una sustancia de soporte que ayude a distribuir el agente activo adonde sea necesario. Uno de los primeros desemulsificantes de este tipo general que tuvo éxito, al ser analizado dio la composición siguiente (en %), vea la

**Tabla 3.2:**

<b>Tabla 3.2 COMPOSICIÓN DE UN DESEMULSIFICANTE.</b>	
<b>Compuesto</b>	<b>% m/m</b>
Oleato sódico	83
Silicato sódico	5.0
Resinato sódico	5.5
Fenol	4.0
Agua	1.0

En productos similares posteriores se ha empleado ácido oleico sulfonado, se han patentado para este propósito una gran variedad de complejos orgánicos sulfonados. Estos reactivos químicos se aplican generalmente en soluciones acuosas diluídas con ayuda de calentamiento y agitación suave. La Cia D. B. Dow quien clasifico y estudio de los métodos de desemulsión. El tratamiento de ruptura debe aplicarse en el punto de producción o cerca del mismo, porque los requisitos de transporte por oleoductos prescriben un contenido en agua no superior al 2 %.

Las emulsiones de petróleo crudo se confunden a menudo con lo que se conoce como “sedimentos de fondo”. Sin embargo, existe una clara distinción: los *sedimentos de fondo* son los depósitos acumulados en los tanques de almacenamiento y representan generalmente los residuos más pesados de años de repetido llenado de los tanques. Contienen ordinariamente una gran proporción de agua emulsionada, que se mantiene muy estable. Además, hay casi siempre gran cantidad de materia inorgánica, lodo y arena, asfalto y algo de parafina amorfa que se ha separado en tiempo frío. Estas mezclas son muy reacias a romperse.

## SUSPENSIONES

### DEFINICIÓN

*La suspensión es un sistema de dos fases, siendo la fase dispersa o interna un sólido. Las partículas pueden acumularse sobre el fondo al cabo de un cierto tiempo.*

Se puede definir el término suspensión como un sistema bifásico que consiste en un sólido finamente dividido disperso en un líquido o un gas. Además se puede establecer una diferencia entre suspensiones, mezclas, magmas, geles y lociones. En un sentido general, todas estas preparaciones son suspensiones, pero el estado de subdivisión del sólido insoluble abarca desde partículas que decantan o sedimentan gradualmente durante el reposo, hasta partículas de naturaleza coloidal. El límite inferior para el tamaño de las partículas es de aproximadamente  $0.1 \mu\text{m}$  ( $1 \times 10^{-6} \text{ m}$ ).

Las suspensiones bien formuladas deben poseer ciertas propiedades básicas.

- La fase dispersa debe sedimentar lentamente o no sedimentar y redispersarse al agitar.
- Las partículas no deben aglomerarse al sedimentar.
- La viscosidad debe permitir que la preparación pueda verterse fácilmente.

Al igual que en el caso de otras formulaciones, la estabilidad química de la suspensión es un factor esencial.

### COMPONENTES DE UNA SUSPENSIÓN

Los principales componentes de una suspensión son el sólido a dispersar (principios activos) y los agentes para humidificarlo, afectar la floculación, controlar la viscosidad y ajustar el pH y el medio externo, por lo general agua. Otro componente de una suspensión son los conservadores.

#### Agentes humectantes

Se emplea un agente humectante, es decir, un surfactante apropiado con un valor HLB (es la sigla en inglés que significa Balance Hidrofílico-Lipofílico) de 7 a 9, aunque a veces se recomienda surfactantes con valores HLB más altos, por ejemplo, ciertos polisorbatos y poloxámeros. Estos agentes se utilizan en bajas concentraciones (0.05 a 0.5 %) para permitir el

desplazamiento de aire del material hidrófobo (no afín al agua) y que el líquido (por lo general agua) rodee a las partículas y posibilite una dispersión adecuada.

### **Agentes floculantes**

Si se desea la floculación de las partículas se deben utilizar agentes floculantes. Por lo general, para inducir floculación se emplean bajas concentraciones (menos del 1 %) de electrólitos tales como el cloruro de sodio o de potasio. Puede considerarse el uso de sales hidrosolubles que poseen iones bivalentes o trivalentes si existen partículas altamente cargadas.

### **Agentes viscosificantes o espesadores**

Se pueden utilizar gomas naturales, como la goma arábica, goma xantana y derivados de la celulosa, tales como la carboximetilcelulosa sodica (CMC), la metilcelulosa y la hidroxipropilmetilcelulosa, en bajas concentraciones (<0.1 %) como coloides protectores, aunque en concentraciones mayores estas sustancias pueden actuar como agentes que aumentan la viscosidad, reduciendo la velocidad de sedimentación de las partículas defloculadas; o para proporcionar estabilidad en una suspensión floculada. Otros agentes pueden ser los derivados de la celulosa y alginato sódico o tragacanto.

### **Agentes ajustadores del pH**

Se usan *soluciones amortiguadoras* (“buffers”) si la fase dispersa posee grupos ionizables, con el fin de mantener la baja solubilidad del material suspendido (fase dispersa). Los “buffers” también pueden usarse para controlar la ionización de conservadores o agentes de viscosidad iónicos o para mantener el pH de las suspensiones dentro de un rango adecuado. La selección de la fase externa se basa en las características de viscosidad, densidad y estabilidad. Pueden usarse líquidos no polares, como los hidrocarburos alifáticos y los ésteres grasos.

### **Agentes conservadores**

Deben incorporarse conservadores adecuados para reducir el riesgo de contaminación microbiana. Algunos conservadores pueden ser benzoatos, parabenos o aldehídos.

## **PREPARACIÓN DE SUSPENSIONES**

La preparación de una suspensión implica varios pasos; el primero consiste en obtener partículas del tamaño apropiado. Las partículas muy pequeñas (menos de 1  $\mu m$ ) serán más solubles que las más grandes.

En gran escala, la sustancia a ser suspendida se trata con una pequeña cantidad de agua que contiene el agente humidificante y se deja reposar durante varias horas para liberar el aire atrapado. Simultáneamente, el agente suspensor debe ser disuelto o disperso en la fracción principal de la fase externa y la mezcla se deja reposar hasta la hidratación completa. Posteriormente, las partículas humidificadas se agregan lentamente a la porción principal del agente suspensor disuelto. Otros componentes, como los electrólitos o los “buffers”, deben agregarse con sumo cuidado para evitar variaciones de la carga de las partículas. Luego se agregan los agentes conservadores. Una vez efectuado todos los agregados necesarios, se debe recurrir al tratamiento con homogeneizadores o dispositivos que permitan reducir el tamaño de las partículas aglomeradas.

### **CALIDAD DE LAS SUSPENSIONES**

La calidad de una suspensión puede determinarse de distintas maneras, entre ellas la fotomicroscopía, para establecer la configuración, el tamaño y la floculación de las partículas. El contador Coulter se usa para determinar la distribución del tamaño de las partículas. La estabilidad física, es decir, el grado de sedimentación o floculación, se establece mediante el uso de probetas graduadas. La viscosidad del producto final y del agente suspensor disuelto en el medio líquido se determina mediante instrumentos como el viscosímetro de Brookfield. Las mediciones de la densidad son útiles para determinar el grado de atrapamiento de aire. Evidentemente, deben realizarse pruebas microbiológicas y pruebas de envejecimiento para determinar la eficiencia del conservador y las características de la formulación en lo que respecta a la estabilidad y el tiempo útil.

### **GELES**

Los *geles* (a veces llamados jaleas) son sistemas semisólidos que consisten de suspensiones compuestas por partículas inorgánicas pequeñas o moléculas orgánicas grandes interpenetradas por un líquido. Cuando la masa del gel consiste en una red de partículas pequeñas separadas, el gel se clasifica como un sistema bifásico (por ejemplo, el gel de hidróxido de aluminio). En un sistema bifásico, si el tamaño de las partículas de la fase dispersa es relativamente grande, la masa de gel a veces se designa con el nombre de *magma* (por ejemplo, magma de bentonita). Tanto los geles como los magmas pueden ser tixotrópicos porque forman semisólidos en reposo y se tornan líquidos después de agitar la preparación. Estas preparaciones deben agitarse antes de ser usados para garantizar la homogeneidad.

### Gel monofásico

Los *geles monofásicos* consisten en macromoléculas orgánicas distribuidas de modo uniforme a través de un líquido, de manera que no existan límites aparentes entre las macromoléculas dispersas y el líquido. Los geles monofásicos pueden obtenerse de macromoléculas sintéticas (por ejemplo, tragacanto). Estas últimas preparaciones también se denominan *mucilagos*. Si bien los geles generalmente son acuosos, pueden utilizarse alcoholes o aceites como fase continua. En el caso de un sistema monofásico, los geles se forman como resultado de fuerzas de valencia secundarias entre las moléculas de polímeros debido al enredo de las cadenas. Los geles permanentes se forman cuando se produce la polimerización tridimensional de polímeros multifuncionales o cuando ocurren uniones cruzadas de polímeros disueltos mediante uniones con valencias primarias (Teoría de coordinación de Werner)<sup>II</sup>.

### Gel bifásico

En presencia de concentraciones apropiadas de soluto y disolvente se forman geles bifásicos, como la bentonita, debido a la atracción entre los bordes cargados positivamente y las caras cargadas negativamente, lo que determina la formación de una red tridimensional penetrada por la fase líquida.

Los geles pueden contraerse durante el reposo y expulsar una parte del disolvente. Este proceso se conoce con el nombre de *sinéresis* y representa un problema en lo que respecta a la estabilidad de los geles a largo plazo. El agregado de una cantidad relativamente importante de sales puede provocar el “*salting-out*”<sup>III</sup> de los polímeros, sobre todo los del tipo iónico. El aumento de la temperatura puede provocar la fusión de los geles rígidos. Una excepción a este fenómeno es la gelificación de la metilcelulosa, la cual gelifica con aumentos de la temperatura de 50 °C o más. Este fenómeno se denomina *gelificación térmica*, como lo señaló Schott. Para minimizar la pérdida de agua de los geles monofásicos se agregan humectantes, como el propilenglicol, la glicerina o el sorbitol.

---

<sup>II</sup>.- Para la formación de complejos, Alfred Werner propuso su teoría de valencia residual, que puede resumirse así:

- La mayor parte de los elementos poseen dos tipos de valencias
  1. Valencia primaria= número de oxidación
  2. Valencia secundaria= número o índice de coordinación
- Las valencias secundarias están dirigidas a puntos fijos en el espacio. Esta es la base de la esteoquímica de los complejos metálicos.

<sup>III</sup>.- Fenómeno que ocurre cuando las macromoléculas chocan entre sí para formar conglomerados y por fuerza de gravedad precipitar, tal como ocurre con los coloides.

## ANTECEDENTES DE QUÍMICA ORGÁNICA

### DEFINICIÓN Y DIFERENCIAS

La química orgánica es la ciencia que se encarga del estudio de los compuestos que contienen carbono.

Anteriormente los compuestos químicos se dividían en dos clases: Inorgánicos y Orgánicos. Los compuestos inorgánicos eran los que provenían de los minerales y los orgánicos los que se obtenían de fuentes vegetales y animales. En 1828 el químico Federico Wöhler logró producir urea, un compuesto orgánico, a partir de cianato de amonio, un compuesto inorgánico. Desde entonces se sabe que no hay diferencia entre ambos tipos de compuestos. Se ha conservado la clasificación para facilitar el estudio de la química, pero la frontera que existe entre la química orgánica y la inorgánica es difícil de definir, ya que los principios químicos se aplican por igual a todos los compuestos.

Algunas diferencias que pueden establecerse entre los compuestos orgánicos y los inorgánicos, se mencionan a continuación.

#### Tipo de átomos en el compuesto

Los compuestos inorgánicos se forman con cualquier elemento químico, mientras que los orgánicos son compuestos de carbono y de algunos elementos más, como hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, fósforo, azufre, hierro y algunos otros. Compuestos como los cianuros y carbonatos metálicos, el monóxido y el dióxido de carbono, se consideran a menudo compuestos inorgánicos, aún cuando contienen carbono.

#### Número de compuestos

El número de compuestos orgánicos es mucho mayor que el de los inorgánicos, pues la mayoría de los orgánicos se han sintetizado actualmente. La razón principal de que haya tantos compuestos orgánicos es la propiedad de los átomos de carbono de unirse unos con otros en cadenas (*concatenación*). Otra de las razones es que las estructuras moleculares de los compuestos orgánicos con la misma composición elemental varían mucho, lo que hace aumentar notablemente su número (isomerismo estructural, óptico y geométrico).

Hasta la fecha, aunque se sabe que existen varios millones de compuestos orgánicos, sólo se conocen de 75 000 a 100 000 de ellos y cada año se preparan otros miles más nuevos. La

cantidad de posibles compuestos orgánicos es ilimitada y por eso algunos de los principales problemas en química orgánica es nombrar las moléculas y encontrar cómo se ordenan los átomos en ellas, es decir, determinar las estructuras de los compuestos, dado que existen moléculas orgánicas muy grandes y con formas complejas.

### **Localización**

No obstante que el número de los compuestos orgánicos es más grande, el volumen global de ellos es menor. La mayor parte de los materiales que existen en la Tierra (núcleo, manto, corteza y atmósfera) son inorgánicos, en cambio, los compuestos orgánicos naturales se encuentran principalmente en los seres vivos y solamente en la corteza terrestre. Hay también algunos compuestos orgánicos en descomposición que se transforman en inorgánicos y, por último, están los depósitos de petróleo crudo y de gas.

### **Propiedades Físicas**

Los compuestos orgánicos son combustibles (excepto algunos compuestos, como el tetracloruro de carbono,  $\text{CCl}_4$ ), en tanto que los inorgánicos no lo son. Así, en una prueba a la flama:

- Si el compuesto se enciende fácilmente sin dejar residuo, es muy probable que sea orgánico.
- Si el compuesto sólo se enciende parcialmente, y deja un residuo, puede ser la sal de un compuesto orgánico.
- Si la muestra no es afectada por el calor, es posible que sea inorgánica.

Los compuestos orgánicos son gases, líquidos o sólidos que funden a temperaturas menores de  $400\text{ }^\circ\text{C}$  (excepto los polímeros). En contraste, los compuestos inorgánicos son sólidos que se funden a temperaturas muy altas, debido a que muchos de ellos son iónicos.

La mayoría de los compuestos orgánicos no son solubles en agua, a menos que tengan grupos polares, como los grupos hidroxilo  $-\text{OH}$  o carboxilo  $-\text{COOH}$  unidos a ellos, en tanto que un mayor porcentaje de compuestos inorgánicos son solubles en agua debido a su carácter iónico.

### **Enlace**

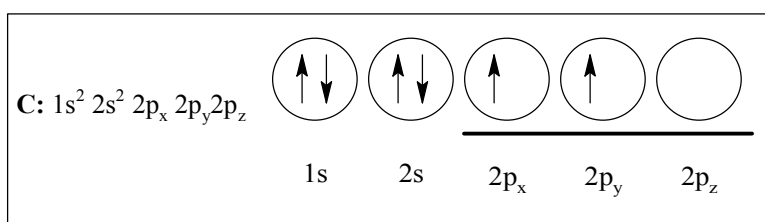
Muchas diferencias en las propiedades físicas y químicas se explican en términos del enlace. El enlace iónico se presenta más frecuentemente en la química inorgánica, debido a la diferencia de electronegatividad entre los átomos del compuesto. Por otra parte, el carbono posee cuatro electrones de valencia y no forma iones estables. Como el carbono tiende a tener ocho electrones en su capa externa, comparte electrones con otros átomos, formando *enlaces covalentes, que son*

característicos de la mayoría de los compuestos de carbono. Este tipo de enlace emplea atracciones electrostáticas entre los núcleos de ambos átomos y los electrones de enlace. La fuerza de unión relativa y la reactividad de los enlaces covalentes dependen principalmente de los átomos que participan para formarlo. Los enlaces covalentes que se forman entre el carbono y otros átomos son muy estables y fuertes, por eso el carbono puede formar compuestos con otros átomos de carbono, o con el hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, halógenos, fósforo y azufre, por ejemplo.

➤ **Hibridación de los orbitales del átomo de carbono**

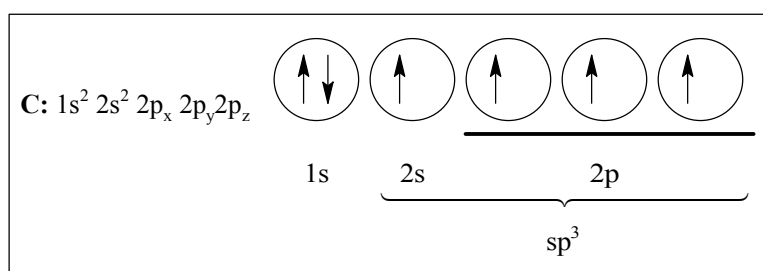
La configuración electrónica del carbono en su estado fundamental o neutro (como se presenta en el monóxido de carbono) se muestra en la **Figura 4.1**.

**Figura 4.1** Configuración electrónica del estado basal del carbono.



El carbono sólo tiene dos electrones desapareados, uno en cada uno de los orbitales 2p. Si se promueve un electrón del orbital 2s al orbital 2p, se requiere de energía dado que los orbitales 2p son de mayor energía que los 2s. Esto hace que se desapareen todos los electrones de la capa externa y permite que los cuatro puedan emplearse para enlazar otros átomos. La configuración electrónica del átomo de carbono con hibridación  $sp^3$  se muestra en la **Figura 4.2**.

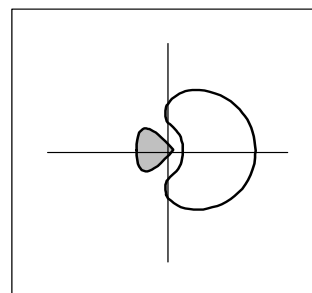
**Figura 4.2** Configuración electrónica del carbono con hibridación  $sp^3$ . Un orbital s y 3p, originan 4 orbitales híbridos  $sp^3$ .



Además de la promoción o ascenso de un electrón para que los orbitales 2p y 2s del carbono estén disponibles para formar enlaces, los orbitales deben hibridarse o mezclarse. La *hibridación* representa la combinación de dos o más orbitales diferentes de la misma capa de valencia para formar nuevos orbitales, todos de idéntica energía y forma. Los electrones se relocalizan alrededor del núcleo y esto también requiere de energía. En el carbono, el orbital 2s y los tres orbitales 2p pueden combinarse para formar cuatro orbitales atómicos híbridos equivalentes  $sp^3$ . Los orbitales  $sp^3$  son una mezcla de un orbital s y tres p y tienen la forma de la **Figura 4.3**.



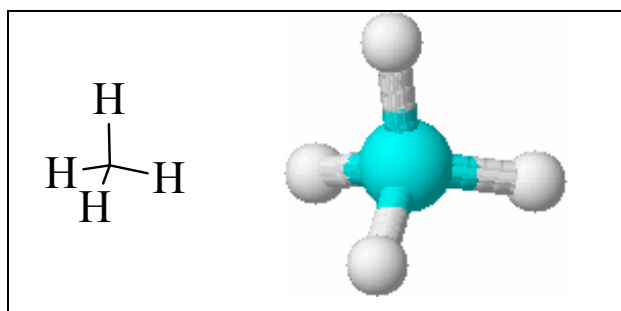
Figura 4.3 Orbital híbrido  $sp^3$ , corte transversal dirigido a lo largo de un eje.



El ángulo entre dos orbitales  $sp^3$  cualesquiera es el tetraédrico de  $109.5^\circ$ , ya que la repulsión mutua entre orbitales genera cuatro enlaces equidistantes.

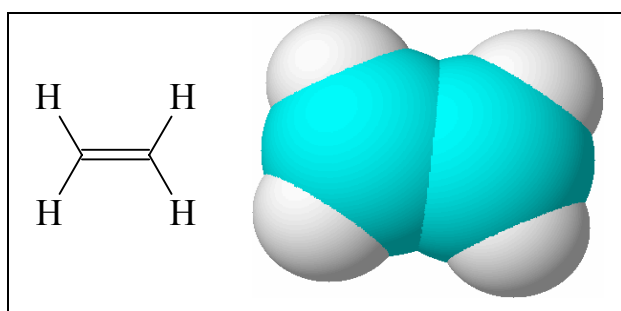
El traslape de cada uno de los orbitales  $sp^3$  del carbono con un orbital s del hidrógeno genera el compuesto  $CH_4$ , llamado *metano*, con el carbono en el centro y los cuatro hidrógenos en los vértices de un tetraedro. Vea la **Figura 4.4**. Debido a la forma, los orbitales atómicos  $sp^3$  se pueden traslapar más ampliamente con el hidrógeno, produciendo enlaces covalentes mucho más fuertes que proporcionan estabilidad a la molécula.

Figura 4.4 Estructura tetraédrica del metano.



En la formación de dobles enlaces como en el eteno (vea la **Figura 4.5**), la hibridación es de tipo  $sp^2$  y en la formación de triples enlaces, como en el etino, la hibridación es  $sp$  (vea la **Figura 4.6**).

Figura 4.5 Estructura del eteno.



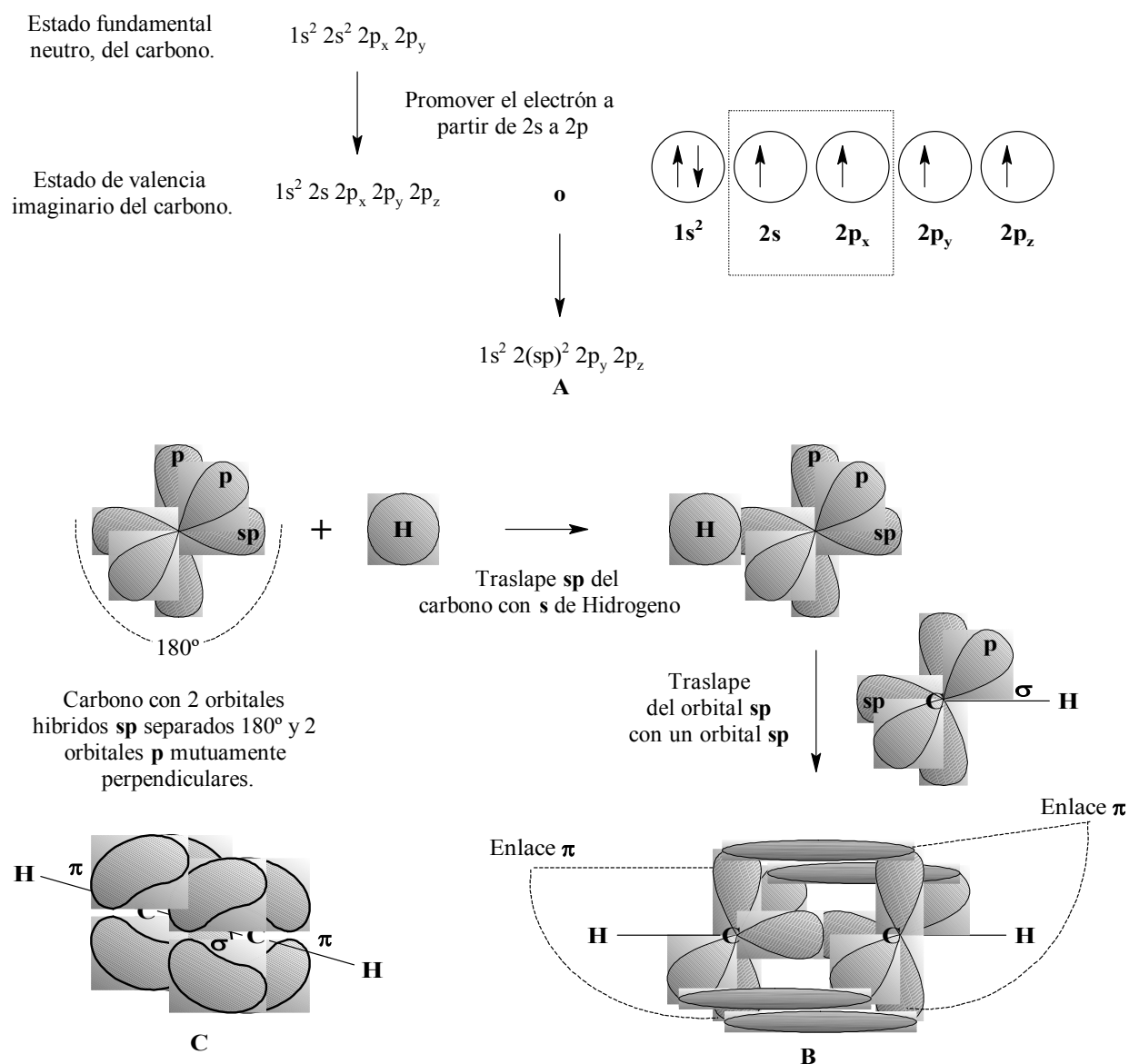


Figura 4.6 Formación de la molécula etino. A) Cambios electrónicos al ir del átomo de carbono neutro al carbono hibridado  $sp$ . B) Traslape del átomo de carbono hibridado  $sp$  primero con el orbital  $s$  del hidrógeno y luego con el orbital híbrido  $sp$  de otro átomo de carbono. C) Molécula que muestra los dos enlaces  $\pi$  y los enlaces  $\sigma$ , C-H y C-C.

### Reactividad

La mayoría de las reacciones con iones inorgánicos son rápidas y cuantitativas, mientras que si se desea llevar a cabo una reacción entre dos moléculas orgánicas diferentes, a menudo se debe proporcionar suficiente energía para romper y posteriormente rehacer los enlaces covalentes. Esta energía se suministra generalmente en forma de calor, dando como resultado que la velocidad de reacción casi se duplique para cada  $10^\circ\text{C}$  de aumento de la temperatura. La mayoría de las reacciones orgánicas son muy lentas y requieren condiciones especiales de reacción, mientras que muchas reacciones inorgánicas ocurren fácilmente a temperatura ambiente. Las reacciones orgánicas rara vez son cuantitativas y su rendimiento es más bajo que el de las reacciones inorgánicas. Si se agrega calor, se descomponen los productos y los

reactivos. Asimismo, muchas reacciones orgánicas van acompañadas de la formación de productos secundarios indeseables.

### **Fuentes de obtención**

Hay dos grandes fuentes de las que se pueden obtener sustancias orgánicas simples: el petróleo y el carbón, los que reconocemos como los combustibles fósiles, acumulados durante milenios e irremplazables. Estas sustancias, los hidrocarburos, son los compuestos orgánicos más sencillos que se conocen y se emplean como elementos constructivos, a partir de los cuales se pueden hacer compuestos más complicados. Mas del 90 % de los compuestos orgánicos han sido sintetizados en el laboratorio, y el resto se ha obtenido a partir de organismos vivos (animales, plantas y hongos) o restos fósiles (carbón mineral y petróleo).

## **TIPOS DE REPRESENTACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS**

Las sustancias orgánicas se han dividido en familias que, en general, no tienen equivalentes entre los compuestos inorgánicos.

A menudo se representa una molécula por un dibujo o un modelo; a veces por varios dibujos o varios modelos. Los núcleos atómicos se representan por letras o esferas y los electrones que los unen, por líneas, puntos o varillas.

La información que un modelo puede proporcionar es:

- Tipo y número de enlaces.
- Tipo y número de átomos que formara la molécula.
- Estructura molecular espacial.
- Geometría.
- Grupos funcionales.
- Tipos de hibridación.

A partir de lo anterior se puede inferir:

- Qué tipo de comportamiento químico es de esperar.
- La clase de reactivos con los que reaccionará.
- El tipo de productos que formará.
- Si reaccionará rápida o lentamente.

Para la representación de los compuestos químicos se utilizan diversos tipos de fórmulas, según las características que queramos poner de manifiesto. Se puede utilizar un sólo tipo de

notación o una combinación de ellas para escribir un compuesto orgánico. Los tipos de notaciones o fórmulas son:

- Fórmula empírica
- Fórmula molecular o condensada
- Fórmula estructural: Da información acerca de la ordenación de los átomos en la molécula
  - Fórmula semidesarrollada o lineal
  - Fórmula desarrollada o plana
  - Fórmula tridimensional
    - Representación de Fisher
    - Proyección de Newman
  - Notación de líneas

### Fórmula empírica

Expresa el tipo y número relativo de los átomos de los elementos que constituyen una molécula. Está formada por los símbolos de los elementos que componen la molécula acompañados de los subíndices enteros más pequeños que indican la relación existente entre ellos. Así, por ejemplo, la fórmula empírica del Eteno o Etileno es  $\text{CH}_2$ .

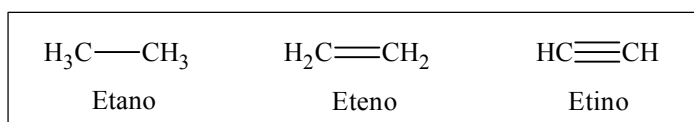
### Fórmula molecular, verdadera o condensada

Expresa el número real de átomos de cada elemento que forman una molécula. Suministra más información que la fórmula empírica, pero no es suficiente para caracterizar a un compuesto orgánico. También se llama fórmula condensada. La fórmula molecular o verdadera del Etileno es  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

### Fórmula semidesarrollada o lineal

Representa los pares electrónicos de los enlaces mediante una línea, omitiendo habitualmente algunos enlaces en la representación, como los enlaces C-H, algunos dobles enlaces e, incluso, la totalidad de los mismos. En cualquier caso, se disponen siempre los símbolos de los átomos ordenados, para señalar en cierto modo su forma de enlace. Ejemplos:

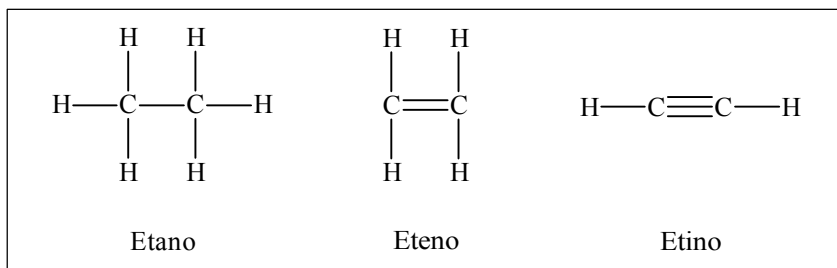
**Figura 4.7** Fórmula semidesarrollada de algunas moléculas orgánicas sencillas.



### Fórmula desarrollada o plana

Representa en un plano **todos** los enlaces existentes en la molécula. Cada línea representa un enlace covalente. Por ejemplo:

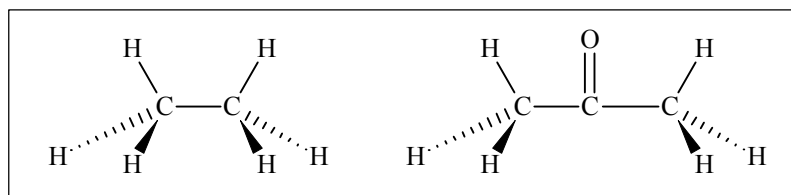
**Figura 4.8** Fórmula desarrollada de algunas moléculas orgánicas sencillas.



### Fórmula tridimensional

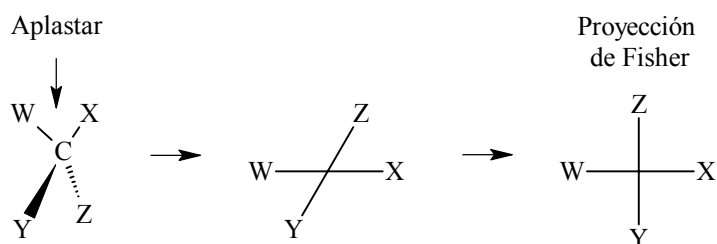
Representa la ordenación espacial de los enlaces en la molécula. Se adopta el convenio de representar con una línea continua los enlaces contenidos en el plano de representación (el plano del papel), con trazo discontinuo los enlaces dirigidos hacia atrás de dicho plano y con un trazo en forma de cuña los enlaces dirigidos hacia delante del mismo plano. Ejemplos de representación de fórmulas tridimensionales son:

**Figura 4.9** Representación tridimensional de las moléculas de Etano y de 2-Propanona.

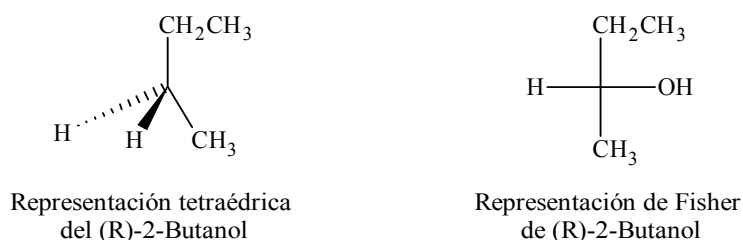


### ➤ Representación de Fisher

Otra forma habitual de representación espacial es la proyección plana o de Fisher, que para los sustituyentes de un átomo de carbono será:



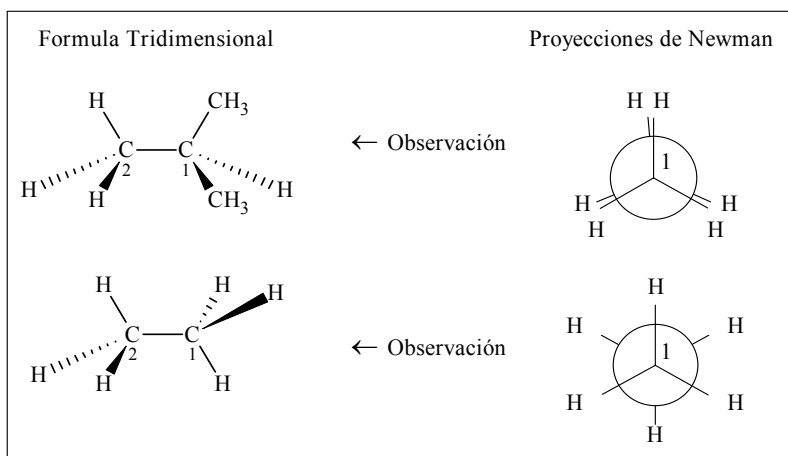
Un ejemplo, es la representación:



➤ **Proyección de Newman**

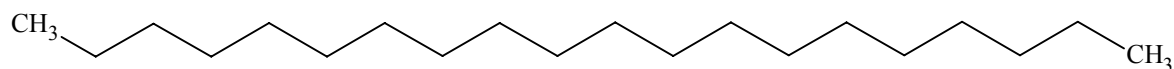
Es muy útil en el estudio de conformaciones. Representa la visión espacial de los enlaces en la molécula por observación a lo largo del eje de enlace C-C, tal que un carbono oculte al otro, así C<sub>2</sub> queda colocado detrás de C<sub>1</sub>. Un ejemplo se observa en la **Figura 4.10**.

**Figura 4.10** Representaciones de Newman para el Etano: conformación eclipsada y conformación alternada.



**Notación de líneas**

En esta notación sólo se utilizan líneas quebradas, que indican la forma tetraédrica del carbono y cada vértice o parte final de la línea indica un carbono saturado. Se omiten las letras que indican los átomos, a menos que se quiera poner de manifiesto un enlace particular. También se omiten los enlaces con el hidrógeno. Un ejemplo se muestra en la **Figura 4.11**.



**Figura 4.11** Representación en notación de líneas del eicosano (C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>).

**GRUPO FUNCIONAL**

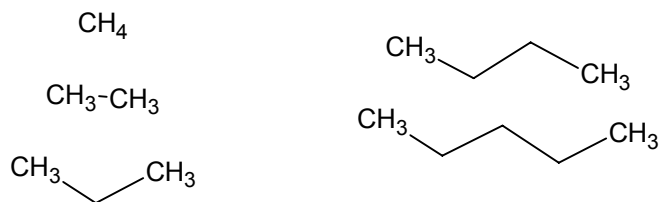
El comportamiento químico característico de los diferentes compuestos orgánicos está definido por la presencia de determinados átomos o grupos atómicos ordenados en cierta forma, denominados grupos funcionales, insertos en el esqueleto hidrocarbonado (que se compone sólo de carbono e hidrógeno) de la molécula. Es la parte reactiva de la molécula y la que define en muchos casos las propiedades del compuesto. Cada grupo funcional define un tipo distinto de compuesto orgánico y permite clasificar a los compuestos orgánicos en familias genéricas que tienen el mismo grupo funcional en alguna parte de su molécula.

**Series homólogas**

Una serie homóloga es un conjunto de compuestos que contienen el mismo grupo funcional. Cada compuesto difiere del anterior y del posterior en un grupo -CH<sub>2</sub>-. Los miembros de una

serie homóloga presentan un comportamiento químico semejante y difieren, en mayor o menor grado, en sus propiedades físicas. Se dice que pertenecen a una misma familia.

El estudio de la química orgánica se realiza por grupos funcionales. La homología en el comportamiento químico de los miembros de una familia hace accesible el conocimiento de un elevado número de compuestos a partir del estudio de un número relativamente pequeño de series homólogas, y permite predecir las propiedades de un compuesto determinado a partir de las propiedades de otros elementos de la serie. Un ejemplo de serie homóloga es la familia de los hidrocarburos saturados: Metano, Etano, Propano, Butano, Pentano, etc.



### Series análogas

Una serie análoga es un conjunto de compuestos que tienen el mismo tipo y número de átomos, pero ordenados en forma diferente y con grupos funcionales diferentes. Como ejemplo tenemos el 2-Butanol y el 1-Metoxipropano, ambos con fórmula molecular  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ .



Para representar la fórmula de las distintas familias orgánicas se utilizan los símbolos R, R', R'', etc., que representan la parte hidrocarbonada de la molécula, o bien átomos de hidrógeno.

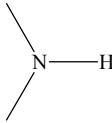
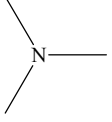
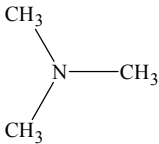
Se llaman *compuestos polifuncionales* a aquellos compuestos que poseen más de un grupo funcional en la molécula. Su comportamiento deriva del conjunto de dichos grupos funcionales.

La **Tabla 4.1** muestra los grupos funcionales más importantes.

**Tabla 4.1 FAMILIA Y GRUPOS FUNCIONALES.**

Familia	Fórmula General	Grupo Funcional	Ejemplo	Nombre (Comentario)
Alcanos			CH <sub>3</sub> —CH <sub>3</sub>	Etano (constituyente del gas natural)
Alquenos			CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	Eteno o Etileno Producto de craqueo usado para síntesis de otros compuestos
Alquinos			CH <sub>3</sub> —C≡CH	1-Propino
Anillo Aromático				Metilbenceno o Tolueno (Disolvente de pegamentos)
Haluros de Alquilo	RF, RCl, RBr, RI		CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> Cl	Cloroetano o Cloruro de vinilo (Precursor del PVC)
Alcoholes	R—OH		CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> OH	Etanol o Alcohol etílico
Éteres	R—O—R'		CH <sub>3</sub> —O—CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	Metiletiléter
Tioles o Mercaptanos	R—SH		CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> SH	Etanotiol
Sulfuros	R—S—R'		CH <sub>3</sub> —S—CH <sub>3</sub>	Sulfuro de dimetilo
Disulfuros	R—S—S—R'		CH <sub>3</sub> —S—S—CH <sub>3</sub>	Disulfuro de dimetilo
Aldehídos				Etanal o Acetaldehído
Cetonas				2-Propanona o Acetona
Ácidos carboxílicos				Ácido propanoico
Sal de ácidos Carboxílicos			CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —COOK	Propanoato de potasio donde: M, Metal
Éster			CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —COOCH <sub>3</sub>	Propanoato de metilo
Haluro de ácido				Cloruro de propanoilo donde: X, Halógeno



Familia	Fórmula General	Grupo Funcional	Ejemplo	Nombre (Comentario)
Aminas	$R-NH_2$	$-NH_2$	$CH_3-NH_2$	Metilamina
	$R-NHR'$		$CH_3-NH-CH_2-CH_3$	Metiletilamina
	$R-NR'_2$			Trimetilamina
Nitrilos	$R-C\equiv N$	$R-C\equiv N$	$CH_3C\equiv CN$	Etanonitrilo Acetonitrilo
Nitrocompuestos	$R-NO_2$	$-NO_2$	$CH_3-NO_2$	Nitrometano
Nitrito	$R-ONO$	$-O-N=O$	$CH_3-CH_2ONO$	Nitrito de etilo
Nitrato	$R-ONO_2$	$-O-NO_2$	$CH_3-CH_2ONO_2$	Nitrato de etilo
Ácidos sulfónicos	$R-SO_2-OH$	$-SO_2-OH$	$CH_3-CH_2-SO_3OH$	Ácido etanosulfónico

## ISOMERÍA

### Isómeros

Se llaman isómeros moleculares (del griego *isos*, igual y *meros*, parte) a los compuestos que tienen la misma fórmula molecular, pero tienen distinto arreglo en el espacio, y por tanto, tienen diferentes propiedades. Para representar las diferencias entre distintos isómeros es necesario utilizar fórmulas que las pongan de manifiesto.

La isomería puede ser:

#### ➤ Isomería estructural

- Isomería de cadena
- Isomería de posición
- Isomería funcional

#### ➤ Isomería espacial o estereoisomería

- Isomería óptica
- Isomería geométrica

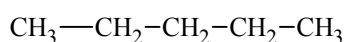
### Isomería estructural

Son las diferencias en el enlazamiento y ordenación de los átomos.

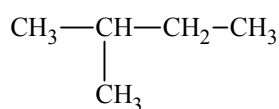
En la isomería estructural existe una variación en la estructura básica de los isómeros, y según el tipo de variación, la podemos clasificar en:

➤ **Isomería de cadena**

Ésta es debida a diferencias en la disposición del esqueleto hidrocarbonado. Por ejemplo:



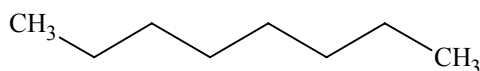
Pentano



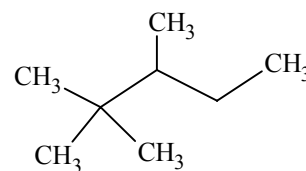
2-Metilbutano

La fórmula molecular de ambos compuestos es la misma, C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>.

Otro ejemplo lo tenemos en el octano normal, de fórmula CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-CH<sub>3</sub>, que degrada a las gasolinas porque su índice de octano es muy bajo (-17), mientras que el 2,2,4-Trimetilpentano o “*isooctano*“ mejora a las gasolinas porque tiene un índice de octano de 100. Este último es un compuesto que sirve como estándar para valorar el índice de octano de las gasolinas.



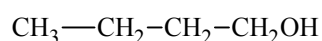
n-Octano



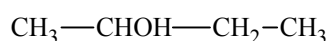
2,2,3-Trimetilpentano  
(Isooctano)

➤ **Isomería de posición**

Ésta es debida a diferencias en la disposición de idénticos grupos funcionales en la cadena hidrocarbonada. Por ejemplo:



1-Butanol

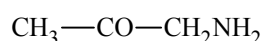


2-Butanol

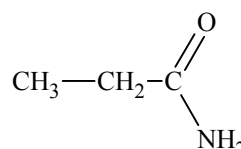
La fórmula molecular de ambos compuestos es la misma, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O.

➤ **Isomería funcional**

Ésta es debida a la existencia de distintos grupos funcionales en la molécula. Por ejemplo:



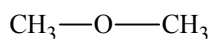
2-Oxopropanoamina



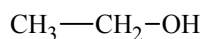
Propanoamida

La fórmula molecular de ambos compuestos es la misma, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>ON.

Otro ejemplo lo constituyen el éter metílico y el alcohol etílico que tienen los mismos átomos y en la misma proporción, pero las estructuras de sus moléculas son diferentes.



Eter metílico



Alcohol etílico

### Isomería espacial o estereoisomería

Son las diferencias en la disposición espacial relativa de los átomos o grupos atómicos.

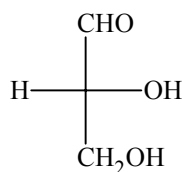
La isomería espacial o estereoisomería se debe a las distintas posibilidades de ordenación espacial de los átomos o grupos atómicos constituyentes de la molécula, manteniendo su misma estructura básica.

#### ➤ Isomería óptica

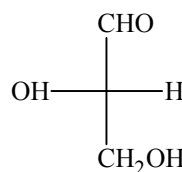
Es un tipo de *estereoisomería* que presentan sustancias de igual estructura molecular y distinta disposición espacial, de manera que uno de los isómeros es la imagen especular del otro, no siendo superponibles entre sí. Tienen la propiedad de hacer girar el plano de la luz polarizada cuando los atraviesa, es decir, presentan actividad óptica. Este tipo de isomería recibe el nombre de *enantiomería* y a sus isómeros se les denomina *enantiómeros*, *enantiomorfos* o *antípodas ópticos*.

Los enantiómeros presentan idénticas propiedades físicas a excepción de la dirección de giro del plano de polarización de la luz. Presentan también idénticas propiedades químicas, excepto frente a reactivos ópticamente activos con los que responden a distintas cinéticas de reacción.

Pueden utilizarse varios sistemas de notación: tales como son las letras **D** y **L** (Dextrógiro si desvía la luz polarizada a la derecha y Levógiro si la desvía a la izquierda), así como los signos + y -, o los símbolos **R** y **S** antepuestos al nombre. Para su representación se utilizan proyecciones de Fisher. Por ejemplo:



D-gliceraldehído



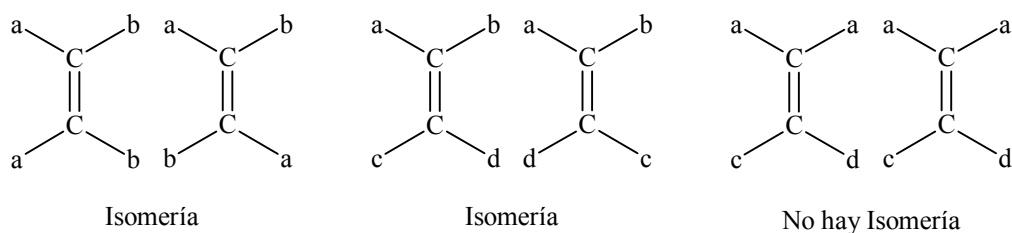
L-gliceraldehído

Estos dos compuestos no son superponibles.

### ➤ Isomería geométrica

La disposición característica de los átomos de un estereoisómero es su configuración, por ejemplo, las de los 2-Butenos isómeros que se diferencian por los prefijos cis- (del latín, al mismo lado) y trans- (del latín, al otro lado), que indican que los grupo metilo se encuentran al mismo lado o en lados opuestos de la molécula.

La isomería geométrica no puede existir si cualquiera de los carbonos lleva dos grupos idénticos. Algunas combinaciones posibles son:



El fenómeno de lo isomería geométrica es general y puede encontrarse en cualquier clase de compuestos con dobles enlaces carbono-carbono.

Siendo el petróleo una mezcla muy compleja de compuestos orgánicos que, además de combustible, es materia prima para obtener una gran variedad de sustancias útiles a la sociedad moderna, deberá presentar una gran cantidad de isómeros cuyas estructuras nos permitirán inferir sus propiedades, su comportamiento y su reactividad bajo distintas condiciones, así como el tipo de materiales con el que se pueden extraer, transportar y/o almacenar. De esta manera, la química orgánica nos proporciona elementos para normar criterios en lo referente al manejo, extracción, separación, análisis de riesgos, etc. de los hidrocarburos.

## HIDROCARBUROS

Los hidrocarburos son compuestos en los que existe únicamente carbono e hidrógeno. Son los compuestos orgánicos más sencillos que se conocen.

### CLASIFICACIÓN DE HIDROCARBUROS

Atendiendo a su estructura los podemos dividir en:

- Hidrocarburos de cadena abierta
  - Hidrocarburos saturados, son aquellos que sólo tienen enlaces covalentes carbono-carbono sencillos.
    - Alcanos o Parafinas (enlace sencillo). La mayoría de los hidrocarburos del aceite y el gas natural son alcanos.
  - Hidrocarburos insaturados, son aquellos que poseen enlaces múltiples carbono-carbono en la molécula.
    - Alquenos u Olefinas (doble enlace)
    - Alquinos o Acetilénicos (triple enlace)
- Hidrocarburos de cadena cerrada
  - Hidrocarburos Cíclicos: Alicíclicos
    - Hidrocarburos Alifáticos Monocíclicos
      - Cicloalcanos (con enlace sencillo)
      - Cicloalquenos (con enlace doble)
    - Hidrocarburos Policíclicos
  - Hidrocarburos Aromáticos: Son compuestos cíclicos e insaturados. Tienen dobles ligaduras.
    - Hidrocarburos Aromáticos Monocíclicos
      - Benceno y derivados (tienen un sólo anillo aromático)
      - Arenos (Tienen un anillo aromático unido a un alifático)
    - Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos o Polinucleares

Otra clasificación es la siguiente:

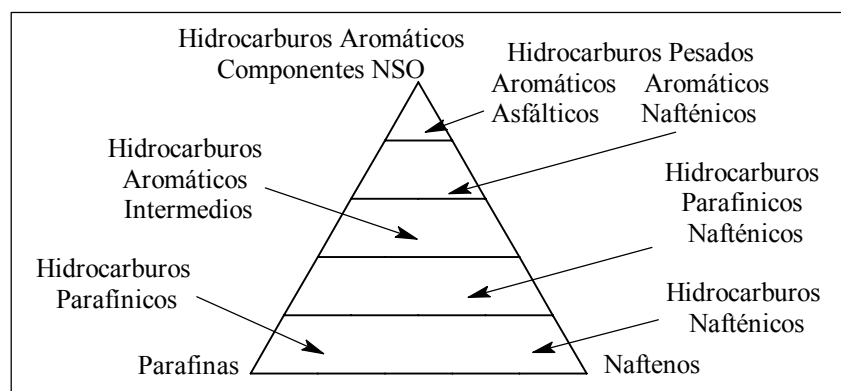
- Alifáticos
  - Alcanos y Cicloalcanos
  - Alquenos, Alcadienos y Cicloalquenos
  - Alquinos
- Hidrocarburos aromáticos
  - Hidrocarburos Aromáticos Monocíclicos
    - Benceno
    - Derivados del Benceno
  - Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos o Polinucleares
    - Naftaleno y derivados
    - Antraceno y derivados
    - Fenantreno y derivados, y otros

Las clasificaciones mencionadas anteriormente son fundamentales para el estudio de la química orgánica, y sirven de base para la clasificación de los compuestos orgánicos que predominantemente se encuentran en el petróleo crudo. Un método propuesto por Tissot y Welte (1978) considera tres tipos de compuestos constituyentes

- Parafinas.
- Naftenos (Hidrocarburos cíclicos con enlace sencillo o con enlace doble).
- Aromáticos (combinación de aromáticos y compuestos de nitrógeno, azufre y oxígeno (NSO)).

Las combinaciones de estos tres constituyentes pueden verse en un diagrama ternario en el que los vértices del triángulo representan a cada una de sus tres categorías, las líneas de unión dan el porcentaje de cada una de ellas y se divide en campos que representan seis clases de petróleo crudo. Vea la **Figura 5.1**.

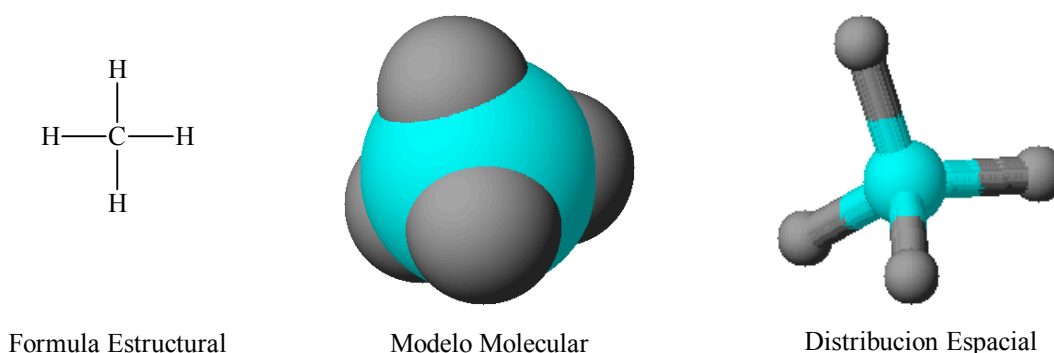
Figura 5.1 Composición de los tipos de petróleo crudo.



## PARTE I. ALIFÁTICOS (HIDROCARBUROS SATURADOS)

### ALCANOS O PARAFINAS

En un alcano cada átomo de carbono está enlazado tetraédricamente a otros cuatro átomos, ya sea de carbono o de hidrógeno. Las fórmulas moleculares de los tres primeros alcanos son el metano ( $\text{CH}_4$ ), etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) y propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ). La **Figura 5.2**, muestra la fórmula desarrollada, el modelo molecular compacto (espacio lleno) y la distribución espacial (bolas y varillas) para la molécula del metano.

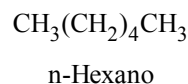
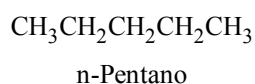


**Figura 5.2** Representación de la molécula de metano.

#### Nomenclatura de alcanos

Es la nomenclatura más importante en química orgánica, ya que de estos hidrocarburos hacemos derivar los nombres del resto de los compuestos orgánicos para facilitar su estudio.

El nombre de los compuestos orgánicos lo ha sistematizado la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, IUPAC (International Union of Pure Applied Chemistry), aunque algunos nombres se han conservado históricamente. De ahí que muchos compuestos, además de su nombre sistemático, tienen un nombre común. Por ejemplo, al metano (nombre IUPAC) se le conoce también como grisú (nombre común).

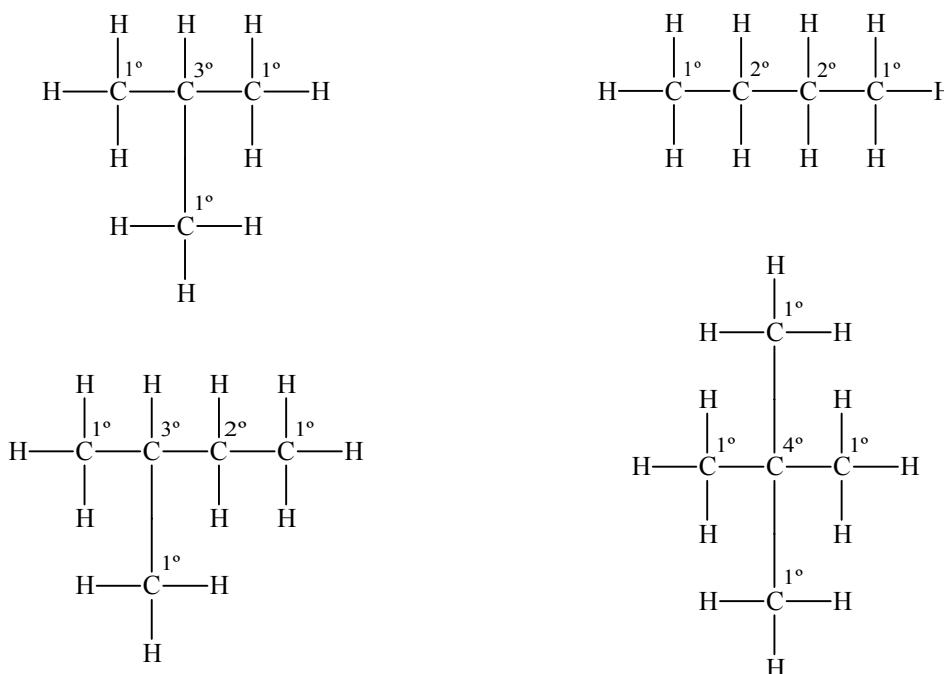


Los alcanos pueden ser de dos tipos:

- Lineales o normales
- Sustituídos, arborescentes o ramificados

### Tipos de átomos de carbono e hidrógeno en un alcano

Se ha encontrado que es de gran utilidad clasificar cada átomo de carbono de un alcano de acuerdo con el número de átomos de carbono adicionales que tiene unidos. Un átomo de carbono primario ( $1^\circ$ ) está unido a un sólo carbono adicional; uno secundario ( $2^\circ$ ), a otros dos, uno terciario ( $3^\circ$ ), a tres y uno cuaternario, a cuatro. Por ejemplo:



Cada átomo de hidrógeno se clasifica de forma similar, recibiendo la misma designación de primario, secundario, o terciario, según el carbono al cual se encuentre unido.

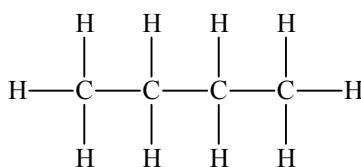
### Alcanos Normales

Los alcanos en que no hay cadenas ramificadas o arborescencias, se llaman normales, de cadena lineal o simplemente alcanos. Todos son compuestos no polares y se encuentran en el gas natural o en el aceite. Tienen diferentes puntos de ebullición y se separan por destilación fraccionada. El aumento en los puntos de fusión y de ebullición con el aumento del número de átomos de carbono se debe al aumento de las fuerzas de London en el compuesto.

La **Tabla 5.1** muestra algunas fórmulas condensadas y semidesarrolladas para algunos alcanos normales.

La fórmula desarrollada, que muestra todos los enlaces puede derivarse de la semidesarrollada. Por ejemplo, para el Butano normal o n-Butano ( $C_4H_{10}$ ) la fórmula estructural completa o desarrollada es:

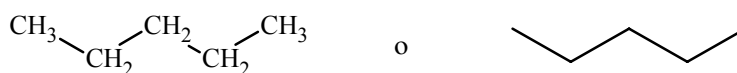




Y la fórmula estructural semidesarrollada se escribe:



En los alcanos normales, también llamados alcanos de cadena lineal, no significa que los átomos de la cadena estén alineados; de hecho, la cadena presenta “zig-zag” debido a que los enlaces del carbono son tetraédricos. El término “lineal” sólo significa que la molécula no está ramificada, como se muestra en las siguientes notaciones del Pentano normal:



### Alcanos Superiores. Serie Homóloga

Una serie homóloga es una serie de compuestos cuyos miembros difieren del siguiente en un radical (una parte de una molécula) constante. La familia de alcanos es una serie homóloga. Si observamos en las fórmulas moleculares de los alcanos, el Butano contiene un átomo de carbono y dos de hidrógeno más que el Propano, el cual tiene un carbono y dos de hidrógeno más que el Etano, y así sucesivamente, siendo la diferencia constante entre miembros sucesivos igual a  $-\text{CH}_2-$ . En cada uno de estos alcanos, el número de hidrógeno es más de dos veces el doble del número de átomos de carbono. De esto podemos escribir una fórmula general para sus miembros:  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ . Otras series homólogas tienen sus propias fórmulas generales características.

### Alcanos Ramificados

Para los alcanos ramificados, arborescentes o sustituidos, se requiere conocer el nombre de las ramificaciones o sustituyentes de una cadena principal de átomos de carbono, llamados grupos alquilo. Además se presenta el fenómeno de isomería de cadena.

La nomenclatura sistematizada de la IUPAC permite nombrar todos los isómeros de un compuesto. Por ejemplo, los butanos y pentanos se distinguen por el empleo de prefijos: n-Butano e Isobutano; n-Pentano, Isopentano y Neopentano. Además hay 5 hexanos, 9 heptanos y 75 decanos; sería difícil encontrar y aún más recordar un prefijo para cada uno de estos isómeros. Es así que los prefijos n-, iso- y neo- son adecuados para diferenciar los diversos butanos y pentanos, pero más allá de éstos se necesitaría un número exagerado de prefijos. Sin

embargo, se retiene el prefijo n- para cualquier alcano, por largo que sea, en el cual todos los carbonos forman una cadena continua sin ramificaciones.

Tabla 5.1 ALCANOS.

No de C	Nombre	Fórmula Semidesarrollada	Fórmula Molecular	p. f. [°C]	p. eb. [°C]	$\delta$ a 20 [°C]
1	Metano	CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	-182.6	-161.7	0.424
2	Etano	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-172.0	-88.6	0.546
3	Propano	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-187.1	-42.2	0.582
4	n-Butano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-135.0	-0.5	0.579
5	n-Pentano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-129.7	36.1	0.626
6	n-Hexano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	-94.0	68.7	0.659
7	n-Heptano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	-90.5	98.4	0.684
8	n-Octano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	-56.8	125.6	0.703
9	n-Nonano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	-53.7	150.7	0.718
10	n-Decano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	-29.7	174.0	0.730
11	n-Undecano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	-25.6	195.8	0.740
12	n-Dodecano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	-9.6	216.3	0.749
13	n-Tridecano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	-6.0	230.0	0.757
14	n-Tetradecano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	5.5	251.0	0.764
15	n-Pentadecano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>13</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	10.0	268.0	0.769
16	n-Hexadecano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	18.1	280.0	0.775
17	n-Heptadecano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	22.0	303.0	0.777
18	n-Octadecano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	28.0	308.0	0.777
19	n-Nonadecano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>17</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	32.0	330.0	0.778
20	n-Eicosano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	36.4		0.778
21	n-Henicicosano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>19</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	40.4		0.778
22	n-Docosano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub>	44.4		0.778
23	n-Tricosano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>21</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>23</sub> H <sub>48</sub>	47.4		0.780
24	n-Tetracosano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>22</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	51.1		0.779
25	n-Pentacosano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>23</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>25</sub> H <sub>52</sub>	53.3		
30	n-Triacontano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>28</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>	66.0		
31	n-Hentriacontano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>29</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>31</sub> H <sub>64</sub>			
32	n-Dotriacontano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>30</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>66</sub>			
33	n-Tritriacontano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>31</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>33</sub> H <sub>68</sub>			
34	n-Tetracontano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>32</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>70</sub>			
35	n-Pentatriacontano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>33</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>35</sub> H <sub>72</sub>	74.6		
36	n-Hexatriacontano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>34</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>74</sub>			
37	n-Heptatriacontano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>35</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>37</sub> H <sub>76</sub>			
40	n-Tetracontano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>38</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>40</sub> H <sub>82</sub>	81.0		
50	n-Pentacontano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>48</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>50</sub> H <sub>102</sub>	92.0		
60	n-Hexacontano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>58</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>60</sub> H <sub>122</sub>	99.0		
70	n-Heptacontano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>68</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>70</sub> H <sub>142</sub>	105.0		
80	n-Octacontano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>78</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>80</sub> H <sub>162</sub>			
90	n-Nonacontano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>88</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>90</sub> H <sub>182</sub>			
100	n-Hectacontano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>98</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>100</sub> H <sub>202</sub>			
132	n-Dotriacontahectacontano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>130</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>132</sub> H <sub>264</sub>			

## ALQUILOS

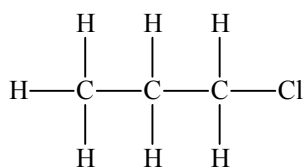
Los grupos hidrocarbonados que derivan de los alcanos por pérdida de un átomo de hidrógeno se llaman **grupos alquilo**. Así, los alquilos son nombres que se dan a ciertos grupos de átomos que aparecen constantemente como unidades estructurales de moléculas orgánicas.

El Clorometano, CH<sub>3</sub>Cl, por ejemplo, también se conoce como Cloruro de metilo. El grupo CH<sub>3</sub>- se llama metilo, donde aparezca, por lo que CH<sub>3</sub>Br es Bromuro de metilo; CH<sub>3</sub>OH, Alcohol metílico. De forma similar, el grupo C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>- se llama Etilo; C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-, Propilo; C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-, Butilo; etc.

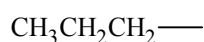
Estos grupos se nombran cambiando simplemente la terminación **ano** del alcano correspondiente por **ilo**. Colectivamente, se les conoce como grupos alquilo y cuando forman parte de una molécula se nombran con terminación **il**. La fórmula general para un grupo alquilo es  $C_nH_{2n+1}$ , ya que contiene un hidrógeno menos que el alcano correspondiente  $C_nH_{2n+2}$ .

### Isomería de grupos alquilo

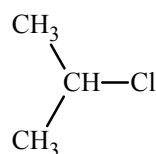
También hay isomería entre los grupos alquilo. Por ejemplo, podemos apreciar que hay dos cloruros de propilo, (A) y (B), por lo que deben de existir dos grupos propilo. Ambos contienen la cadena del Propano, pero difieren en el punto de unión con el cloro, y se denominan n-Propilo e Isopropilo.



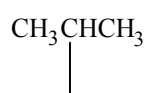
Cloruro de n-Propilo  
**A**



n-Propilo



Cloruro de Isopropilo  
**B**

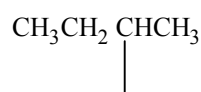


Isopropilo

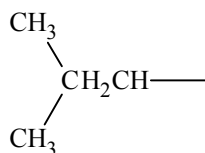
Hay cuatro grupos butilo, dos que derivan del n-Butano de cadena recta, y dos del Isobutano ramificado: se les designa **n-** (normal), **sec-** (secundario), **iso-** y **t-** (terciario), como se ilustra a continuación. Nuevamente, la diferencia se encuentra en el punto de unión del grupo alquilo con el resto de la molécula.



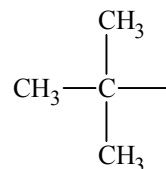
n-Butilo



sec-Butilo



Isobutilo

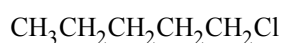


t-Butilo

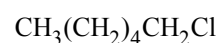
Se deben memorizar estos nombres y aprender a reconocer los grupos a primera vista, sea cual sea la forma en que aparezcan representados.

Por muy grande que sea un grupo, una de sus muchas disposiciones posibles puede designarse siempre por este sistema.

- El prefijo n- siempre se emplea para indicar un grupo alquilo cuyos carbonos forman una sola cadena continua y cuyo punto de enlace es el carbono del extremo; por ejemplo:

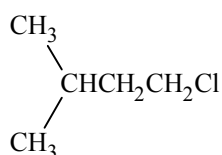


Cloruro de n-pentilo

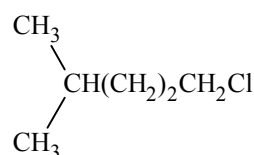


Cloruro de n-hexilo

- El prefijo iso- se usa para designar cualquier grupo alquilo (de seis carbonos o menos) que tiene una sola ramificación de un sólo carbono en el penúltimo carbono de la cadena principal, y con el punto de unión a otro átomo o a otra cadena en el extremo opuesto de dicha ramificación. Por ejemplo:



Cloruro de isopentilo



Cloruro de isohexilo

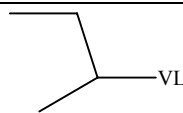
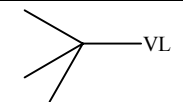
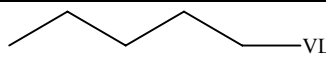
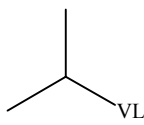
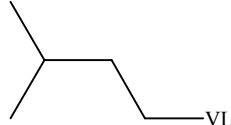
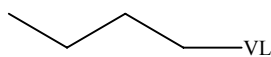
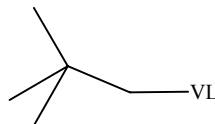
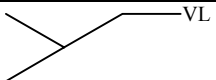
Si la ramificación aparece en otra posición cualquiera, o si el punto de unión está en otra posición, este prefijo no es aplicable. Algunos grupos se muestran en las **Tablas 5.2, 5.3 y 5.4**.

Tabla 5.2 GRUPOS ALQUILO NORMALES O LINEALES.					
Nombre	Abreviatura	Fórmula	Nombre	Abreviatura	Fórmula
Metilo	Me	CH <sub>3</sub> -	n-Heptilo	--	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> -
Etilo	Et	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -	n-Octilo	--	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> -
Propilo	Pr	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	n-Nonilo	--	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>2</sub> -
n-Butilo	Bu	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	n-Decilo	--	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>2</sub> -
n-Pentilo	Amilo	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -	n-Undecilo	--	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CH <sub>2</sub> -
n-Hexilo	--	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> -	n-Dodecilo	--	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> CH <sub>2</sub> -

Tabla 5.3 GRUPOS ALQUILO RAMIFICADOS.		
Nombre	Fórmula	Comentario
Isopropilo	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{CH}- \\ \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}- \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	iso- significa que hay un grupo metilo sobre el penúltimo carbono del extremo de la cadena.
Isobutilo	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2 \\ \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{CH}- \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	
sec-Butilo	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH} \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	sec- significa que la valencia libre está sobre un carbono secundario.

Nombre	Fórmula	Comentario
ter-Butilo	$  \begin{array}{c}  (\text{CH}_3)_3\text{C} \\    \\  \text{CH}_3 \\    \\  \text{CH}_3\text{C} - \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  $	<b>ter-</b> significa que la valencia libre está sobre un carbono terciario.
Isopentilo	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2$	
Isohexilo	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3$	
neo-Pentilo	$  \begin{array}{c}  (\text{CH}_3)_3\text{CH}_2\text{C} \\    \\  \text{CH}_3 \\    \\  \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  $	Como el isómero del pentano llamado neopentano se descubrió después del n-Pentano y del isopentano, se le puso el prefijo <b>neo-</b> por "nuevo"

Los grupos alquilo pequeños de hasta 5 átomos de carbono tienen nombres comunes:

Nombre	Fórmula Estructural	Nombre	Fórmula Estructural
Metilo	$-\text{CH}_3$	sec-butilo	
Etilo	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	ter-butilo	
Propilo	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Pentilo	
isopropilo		isopentilo	
Butilo		neopentilo	
Isobutilo			

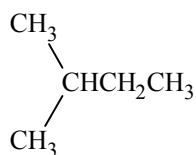
**Nota:** VL, Valencia Libre

### Isomería de Alcanos

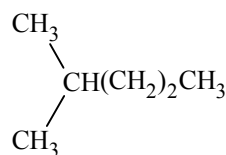
A la posibilidad de tener el mismo número de átomos unidos en diferente forma se le conoce como isomería. Los isómeros son compuestos que tienen la misma fórmula molecular pero diferente distribución atómica o espacial. En la serie de los alcanos, el número posible de isómeros se incrementa notablemente conforme se incrementa el número de átomos de carbono.

#### ➤ Isoalcanos

Un isoalcano es un compuesto de seis carbonos o menos en el que todos ellos, excepto uno, forman una cadena continua. Un carbono está unido al penúltimo carbono de la cadena principal:



Isopentano



Isohexano

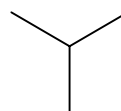
Para designar cualquiera de los alcanos superiores se usa el sistema de la IUPAC.

Número de átomos de carbono	Número de isómeros	Número de átomos de carbono	Número de isómeros
4	2	10	75
5	3	12	355
6	5	15	4,347
7	9	20	366,319
8	18	25	36,797,588
9	35	30	4,111,846,763

El sistema de nomenclatura de la IUPAC trata la isomería de una forma muy sencilla. El primer alcano que tiene isomería es el Butano que tiene 2 isómeros:



A

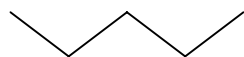


B

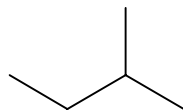
El isómero **A** tiene cuatro átomos de carbono en la cadena y se nombra n-Butano. El isómero **B** tiene tres átomos de carbono en la cadena, el cuarto átomo se encuentra en forma de ramificación sobre el carbono central. El sistema de la IUPAC para nombrar este tipo de compuestos es:

- Se escoge como el nombre principal la cadena continua más larga de carbonos, en este caso es la del **Propano** (*prop* que indica tres átomos de carbono y la terminación *-ano* para indicar que pertenece a la familia de los alcanos).
- Se nombran las ramificaciones usando el nombre principal para la cadena continua más larga (en este caso se usa la raíz *met* que indica un átomo de carbono), seguido de **-il** para indicar que la ramificación es un grupo alquilo.
- Se colocan las tres partes del nombre (ramificación + principal + familia) juntos para formar el nombre del compuesto. Siguiendo estos pasos el compuesto B se llamará **Metilpropano**.

Usando el mismo procedimiento nombramos los isómeros del Pentano



Pentano

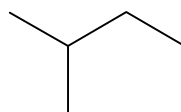
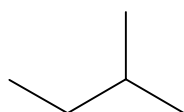


Metilbutano

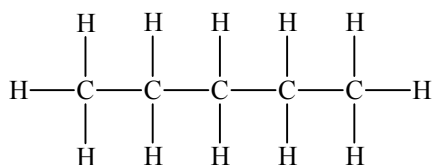


Dimetilpropano

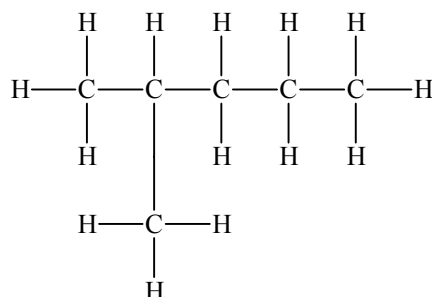
Se debe cuidar la escritura de fórmulas para no confundir dos isómeros iguales. Por ejemplo, note que las dos fórmulas siguientes representan a la misma molécula rotada 180°, así que no son isómeros, porque son superponibles y, por tanto, son el mismo compuesto.



La molécula de un alcano de cadena ramificada, como su nombre lo indica, tiene los átomos de carbono dispuestos de forma ramificada. Por ejemplo, si se reemplaza uno de los átomos de hidrógeno en una molécula de Pentano (A), por un grupo metilo, CH<sub>3</sub>-, se obtiene una molécula de cadena ramificada (B), un alcano que se conoce como 2-Metilpentano:



A



B

El nombre es tal que significa que tiene un grupo metilo en el segundo átomo de carbono de la cadena más larga, llamada cadena principal, de cinco átomos de carbono (Pentano). La fórmula estructural semidesarrollada del 2-Metilpentano es:



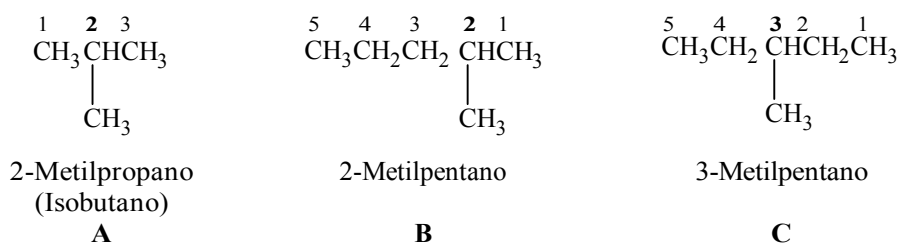
Tabla 5.6 ALGUNOS ALCANOS RAMIFICADOS.						
No de C	Nombre	Fórmula Condensada	Fórmula Molecular	p. f. [°C]	p. eb. [°C]	$\delta$ a 20 [°C]
4	Isobutano	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_3 \\   \\ \text{CHCH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-159.0	-12.0	
5	Isopentano	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{CHCH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-160.0	28.0	0.620
5	neo-Pentano	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_4\text{C} \\   \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-17.0	9.5	
6	Isohexano	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	-154.0	60.0	0.654
5+1	3-Metilpentano	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	-118.0	63.0	0.676
4+2	2,2-Dimetilbutano	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	-98.0	50.0	0.649
4+2	2,3-Dimetilbutano	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2 \\   \\ \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	-129.0	58.0	0.668

### Nomenclatura de la IUPAC o sistemática de los Alcanos Ramificados

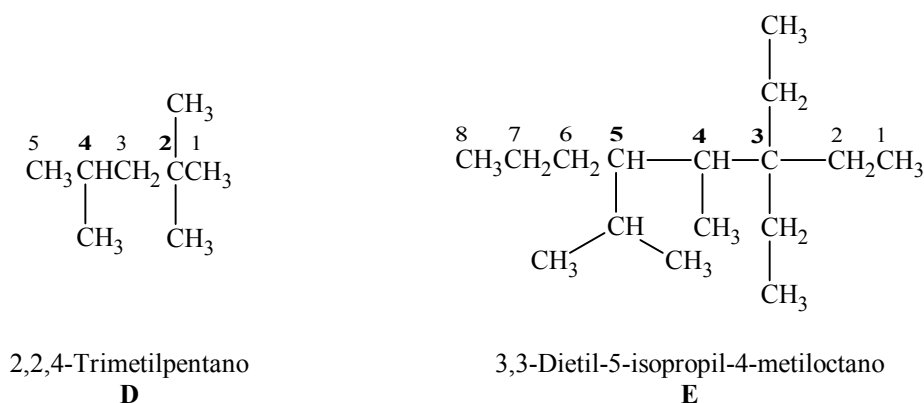
En esencia, las reglas del sistema de la IUPAC son:

1. Como estructura de referencia, seleccione la cadena continua más larga y considere luego que el compuesto deriva de aquella, reemplazando los hidrógenos por diversos grupos alquilo. Así, puede considerarse que el Isobutano (A) deriva del Propano por reemplazo de un átomo de hidrógeno por un grupo metilo, por lo que se puede denominar 2-Metilpropano, como se muestra en (A).





2. Donde sea necesario, como es el caso de los dos metilpentanos, isómeros **(B)** y **(C)**, indique el carbono que lleva al grupo alquilo por medio de un número.
3. Al numerar la cadena carbonada más larga, comience por el extremo que resulte en el empleo de los números más bajos para los sustituyentes. Así, **(B)** se denomina 2-Metilpentano, y no 4-Metilpentano.
4. Si un grupo alquilo aparece más de una vez como sustituyente o cadena lateral, indíquelo por los prefijos di-, tri-, tetra-, etc., para destacar cuántos de esos alquilos hay, e indique con números la posición de cada grupo, como en 2,2,4-Trimetilpentano **(Figura D)**.



5. Si a la cadena principal se unen varios grupos alquilo diferentes, nómbralos en orden alfabético, como en 3,3-Dietil-5-isopropil-4-metiloctano **(Figura E)**. (Obsérvese que isopropil aparece antes que metil; sin embargo, en dimetil la letra que se toma en cuenta es la m, no la d que indica el número de sustituyentes iguales en la cadena principal, así que debe aparecer después que etil o dietil).
6. El nombre se escribe poniendo primero los nombres de los sustituyentes en orden alfabético, precedidos por los números correspondientes al carbono donde están colocados en la cadena principal. La parte final del nombre de la molécula corresponde al nombre del alcano normal que tiene el mismo número de átomos de carbono que la cadena más larga del compuesto al que se le está dando nombre. Los números se separan por comas y los números se separan de las letras o por guiones. La primera letra debe ser mayúscula.

### Propiedades físicas de los alcanos

- La serie de los alcanos presenta una variación uniforme de sus propiedades físicas. Conforme se avanza en la serie aumenta regularmente el punto de fusión y en mayor grado aún el punto de ebullición (aproximadamente de 23 a 30 °C por cada átomo de carbono) y la densidad<sup>1</sup>.
- Conforme aumenta la masa molecular, los alcanos varían desde gases y líquidos inflamables hasta aceites viscosos y sólidos de consistencia cerosa. Los hidrocarburos de uno a cuatro átomos de carbono, C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, son gases, de C<sub>5</sub> a C<sub>19</sub> son líquidos, y los miembros superiores de la serie son sólidos.
- Los alcanos de cadena ramificada no presentan la misma variación gradual de propiedades con la masa molecular. Los valores dependen de la estructura. Si la masa molecular de dos compuestos orgánicos ramificados es la misma, a mayor ramificación la volatilidad es mayor, debido a que cuantos más sustituyentes tenga la cadena principal la forma de la molécula se asemeja cada vez más a una esfera. Es decir, va disminuyendo el área superficial y, en consecuencia tienen menores fuerzas de van der Waals entre las moléculas por lo cual la sustancia se vuelve más volátil. La variación del punto de fusión es menos regular; en cualquier caso, los valores más altos corresponden a moléculas compactas y simétricas. (Vea la **Tabla 5.6**).
- Los alcanos son prácticamente insolubles en agua y en disolventes polares. Esta insolubilidad es más acusada cuanto mayor es su masa molecular. Sin embargo, son totalmente solubles en otros hidrocarburos y, en general, en líquidos no polares. Su densidad es menor que la del agua.

El conjunto de las propiedades físicas de los alcanos y sus variaciones con la masa molecular y la estructura se justifica por su carácter no polar y la magnitud de las fuerzas intermoleculares (fuerzas de van der Waals-London).

### Fuente industrial de los alcanos

El petróleo crudo, junto con el gas natural, es la principal fuente industrial de los alcanos y los cicloalcanos, que son a la vez fuentes naturales de combustibles y de materias primas para síntesis de otros compuestos orgánicos.

El gas natural contiene los alcanos más volátiles, de C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> átomos de carbono. Su composición varía según su origen. Su principal componente es el Metano y contiene cantidades variables de Etano, Propano, Butano e Isobutano (2-Metilpropano) y en menor proporción alcanos de C<sub>5</sub> a C<sub>8</sub>. Es posible separar el gas natural en sus componentes (vea la página 218). En

---

<sup>1</sup>.- Esto se explica porque las fuerzas de van der Waals se incrementan al aumentar el tamaño de la molécula.

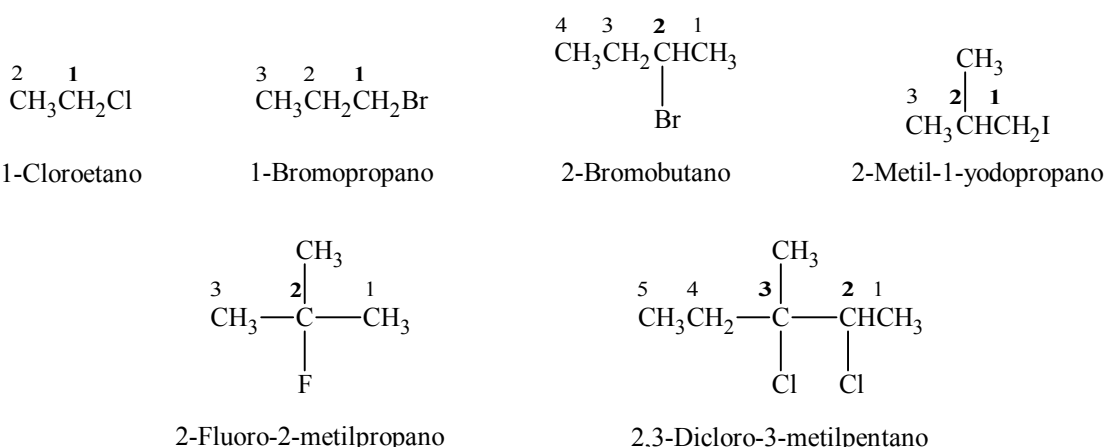
general, una vez separados el Propano y el Butano por licuefacción se utilizan como un combustible llamado Gas LP o Gas Licuado del Petróleo (que contiene aproximadamente 60-70 % de Butano y el resto de Propano).

El petróleo crudo es una mezcla de hidrocarburos. Su composición varía con la localización del yacimiento, pero los principales componentes son los alcanos. El aceite se separa en fracciones de punto de ebullición y de masa molecular crecientes, por destilación fraccionada. Cada una de estas fracciones es aún una mezcla compleja de hidrocarburos, cuyos intervalos de ebullición y número de átomos de carbono de los componentes figuran en la **Tabla 5.7**.

Tabla 5.7 COMPOSICIÓN DE LAS DISTINTAS FRACCIONES DE DESTILACIÓN DEL PETRÓLEO CRUDO.		
	Intervalos de Ebullición [°C]	Numero de átomos de carbono
Gas	Debajo de 20	C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>
Éter de petróleo	20-60	C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>
Ligroina (Nafta Ligera)	60-100	C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>
Gasolina	40-205	C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub> y cicloalcanos
Queroseno	175-325	C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> y aromáticos
Gasóleo	Sobre 275	C <sub>12</sub> y superiores
Aceite lubricante Parafinas sólidas	Destilación al vacío	Cadenas largas unidas a estructuras cíclicas
Asfalto Coque de petróleo	Residuo	Estructuras policíclicas

### HALOGENUROS DE ALQUILO

Se denominan *haloalcanos* o *halogenuros de alquilo* a aquellos alcanos que contienen halógenos, y se trata al halógeno como si fuese una cadena lateral. Nombramos primero al alcano como si no contuviese halógeno, y agregamos a continuación la raíz del nombre del halógeno, ya sea fluoro, cloro, bromo, o yodo, junto con los números y prefijos que sean necesarios.



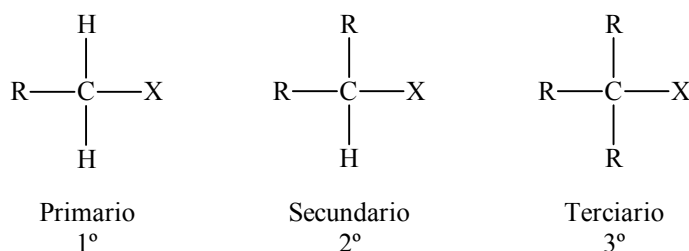
#### Estructura y grupo funcional

Los halogenuros de alquilo tienen la fórmula general **RX**, donde **R** representa un grupo alquilo o alquilo sustituido y **X** representa un átomo de halógeno.

Las reacciones que son características de esta familia son las que ocurren en el átomo de halógeno.

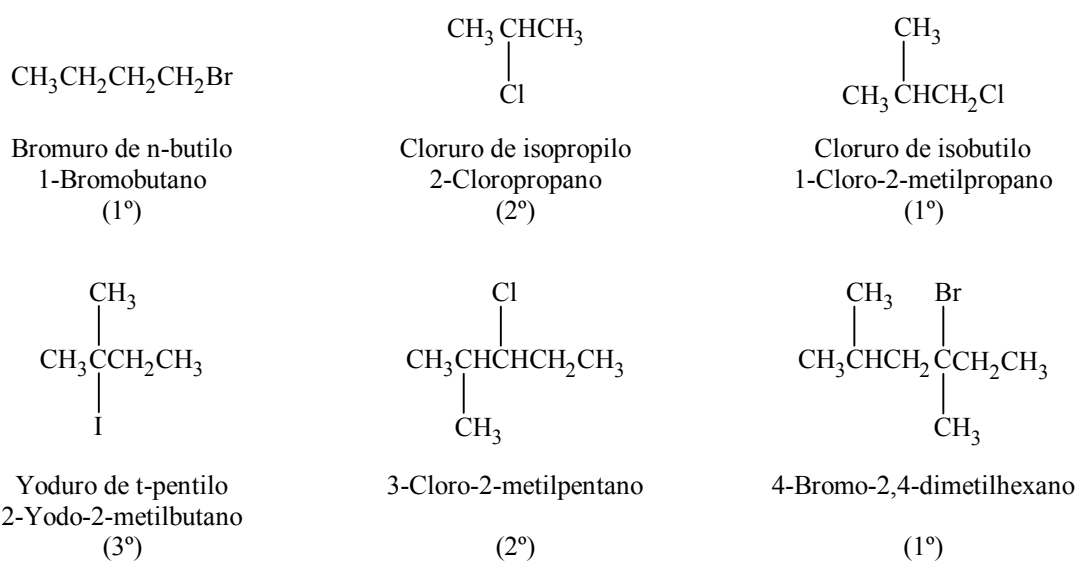
### Clasificación de halogenuros de alquilo

Al igual que se clasifica a un átomo de carbono como primario, secundario o terciario, según el número de carbonos unidos a él, un halogenuro de alquilo se clasifica de acuerdo con el tipo de carbono que sea portador del halógeno:



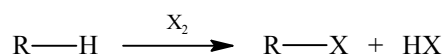
### Nomenclatura de halogenuros de alquilo

Pueden darse dos tipos de nombres a los halogenuros de alquilo: nombres comunes (para los más sencillos), y nombres de la IUPAC, con los que el compuesto se denomina como alcano con un halógeno unido en forma de cadena lateral. Por ejemplo:



### Preparación de halogenuros de alquilo a partir de hidrocarburos

Un grupo muy importante de alcanos halogenados, como los freones y los anestésicos se preparan por halogenación de hidrocarburos:



La halogenación da, por lo general, una mezcla de isómeros, aunque predomine en ocasiones uno de ellos.

### Propiedades físicas

- Los haloalcanos tienen puntos de ebullición considerablemente más altos que los alcanos de igual número de carbonos, debido a su mayor masa molecular.
- Para un grupo alquilo dado, el punto de ebullición aumenta con el incremento en la masa atómica del halógeno, de modo que un fluoruro hierve a la temperatura más baja, y un yoduro, a la más elevada.
- Para un halógeno determinado, el punto de ebullición aumenta al aumentar el número de carbonos; al igual que en los alcanos, el aumento del punto de ebullición es de unos 20 a 30 °C por cada carbono adicional, salvo en el caso de los homólogos muy pequeños. El punto de ebullición disminuye con el aumento de las ramificaciones.
- Los halogenuros de alquilo son insolubles en agua, tal vez porque no son capaces de establecer puentes de hidrógeno. Son solubles en disolventes orgánicos, de baja polaridad, como Benceno, Éter, Cloroformo o Ligoína.
- Los alcanos y los halogenuros de alquilo tienen las propiedades físicas que podemos esperar para compuestos de baja polaridad cuyas moléculas se mantienen juntas por las fuerzas de van der Waals o por atracciones bipolares débiles. Tienen puntos de fusión y de ebullición relativamente bajos, son solubles en disolventes no polares e insolubles en agua y no pueden disolver sales inorgánicas.

## PARTE II. ALIFÁTICOS (HIDROCARBUROS INSATURADOS)

### ALQUENOS U OLEFINAS

Se llaman **alquenos** aquellos compuestos orgánicos cuyas moléculas presentan un doble enlace carbono-carbono. Los alquenos contienen menos hidrógeno que los alcanos de igual número de carbonos y pueden convertirse en éstos por adición de hidrógeno. Puesto que los alquenos tienen menos hidrógeno que el máximo posible, se denominan hidrocarburos insaturados. Esta insaturación puede darse también con otros átomos diferentes del hidrógeno, lo que da origen a sus características químicas.

Los nombres y estructuras para varios alquenos se muestran en la **Tabla 5.8**. Observamos que los alquenos se denotan por el nombre del correspondiente alcano, sustituyendo la terminación **-ano** por **-eno**.

<b>Tabla 5.8 ALQUENOS.</b>					
<b>No de C</b>	<b>Nombre</b>	<b>Fórmula</b>	<b>p. f. [°C]</b>	<b>p. eb. [°C]</b>	<b>δ a 20 [°C]</b>
2	Eteno o Etileno	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	-169.4	-102.4	0.610
3	Propeno o Propileno	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$	-185.0	-47.7	0.610
4	1-Buteno o 1-Butileno	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$		-6.5	0.643
5	1-Penteno	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$		30.1	0.643
6	1-Hexeno	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	-138.0	64.0	0.675
7	1-Hepteno	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	-119.0	93.0	0.698
8	1-Octeno	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	-104.0	123.0	0.716
9	1-Noneno	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$		146.0	0.731
10	1-Deceno	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	-87.0	171.0	0.743
<b>ISÓMEROS</b>					
4	cis-2-Buteno	cis- $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	-139.0	3.7	
4	trans-2-Buteno	trans- $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	-106.0	0.9	
4	2-Metilpropeno o isobutileno	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	-141.0	-7.0	
5	cis-2-Penteno	cis- $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	-150.0	37.7	0.655
5	trans-2-Penteno	Trans- $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	-140.0	36.4	0.647
5	3-Metil-1-buteno	$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$	-135.0	25.0	0.648
5	2-Metil-2-buteno	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	-123.0	39.0	0.660
5	3-Metil-1,3-butadieno o Isopreno	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$			
5	1,3-Pentadieno o Piperileno	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$			
6	2,3-Dimetil-2-buteno	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	-74.0	73.0	0.705

#### Isomería de alquenos

Se presenta isomería de cadena, geométrica y funcional. Como ejemplo de la geométrica tenemos los 2-Butenos isómeros cis- (del latín, al mismo lado) y trans- (del latín, al otro lado), que indican que los grupo metilo se encuentran al mismo lado o en lados opuestos de la molécula. Los isómeros geométricos tienen propiedades físicas y químicas diferentes, lo que permite distinguirlos e identificarlos, una vez establecida la configuración de cada uno.

Si partimos de que los butilenos tienen un carbono y dos hidrógenos más que el propileno, que, a su vez, tiene un carbono y dos hidrógenos más que el etileno, los alquenos forman otra serie homóloga con igual incremento que los alcanos:  $-\text{CH}_2-$ , (un carbono y dos hidrógenos). La fórmula general para esta familia es  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ .

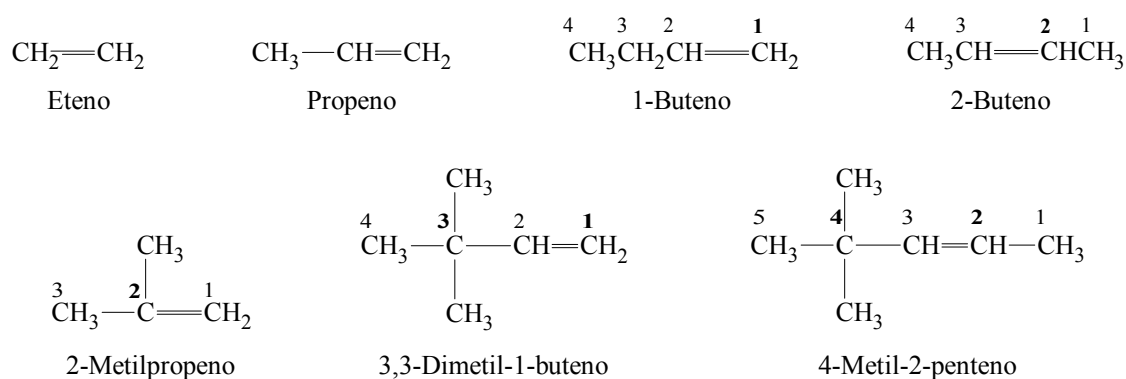
De la serie de los alquenos, el número de estructuras isómeras para cada miembro aumenta más rápidamente que en el caso de la serie de los alcanos, ya que además de las variaciones en los esqueletos carbonados, hay variaciones en la posición del doble enlace dentro de ellos (isomería funcional).

### Nomenclatura de la IUPAC para los alquenos

Se usan nombres comunes para tres alquenos sencillos: Etileno, Propileno e Isobutileno. Los diversos alquenos de un determinado número de carbonos suelen designarse colectivamente como pentilenos (amilenos), hexilenos, heptilenos, etc. A veces, se encuentran alquenos denominados como derivados del etileno. Por ejemplo, el Tetrametiletileno.  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ .

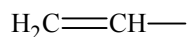
La mayoría se designa por medio del sistema de la IUPAC, cuyas reglas son:

1. Se selecciona como estructura de referencia la cadena continua más larga que contenga el doble enlace; luego, se considera el compuesto como derivado de aquella estructura donde se han reemplazado hidrógenos por diversos grupos alquilo. La estructura principal se conoce como Eteno, Propeno, Buteno, Penteno, y así sucesivamente, según sea su número de átomos de carbono. Cada nombre se obtiene cambiando la terminación **-ano** del alcano correspondiente a **-eno**:

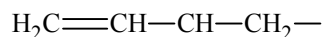


2. Se indica la ubicación del doble enlace en la cadena principal por medio de un número. Aunque el enlace abarca dos carbonos, se fija su posición con el número correspondiente al primer carbono del doble enlace. La numeración de la cadena comienza desde el extremo más cercano al doble enlace, es decir, 1-Buteno y no 2-Buteno.
3. Las posiciones de los grupos alquilo unidos a la cadena principal se indican por medio de números.

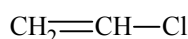
4. Cuando ha de especificarse un isómero geométrico, se añade el prefijo: cis- o trans, o (Z)- y (E)-.
5. Un alqueno que contiene halógeno generalmente recibe el nombre de *haloalqueno*, esto es, un alqueno que contiene halógenos en su cadena. Hay dos grupos insaturados tan comunes que se les da un nombre especial:



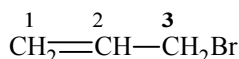
Vinilo



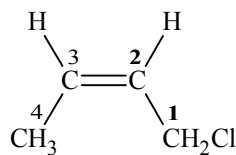
Alilo



Cloroeteno  
Cloruro de vinilo



3-Bromopropeno  
Bromuro de alilo



(Z)-1-Cloro-2-buteno

### Propiedades físicas de los alquenos

Los alquenos poseen propiedades físicas esencialmente iguales (vea la **Tabla 5.8**) a las de los alcanos.

- Son insolubles en agua, pero bastante solubles en líquidos no polares, como Benceno, Éter, Cloroformo o Lignóina.
- Son menos densos que el agua.
- El punto de ebullición aumenta con el número de carbonos, como en el caso de los alcanos.
- El aumento del punto de ebullición es de 20 a 30 °C por cada carbono adicional, excepto para los homólogos muy pequeños.
- Las ramificaciones disminuyen el punto de ebullición.
- El punto de ebullición de un alqueno es muy parecido al del alcano con un esqueleto carbonado correspondiente.
- Al igual que los alcanos, los alquenos son, a lo sumo, sólo débilmente polares. Puesto que los electrones  $\pi$  muy sueltos del doble enlace se desplazan con facilidad, sus momentos dipolares son mayores que los de los alcanos.

### Fuente industrial de los alquenos

El petróleo crudo y el gas natural proporcionan los alcanos que son la principal fuente primaria de productos orgánicos. Cuando las cadenas largas de alcanos se someten a craqueo se forman alcanos menores y alquenos como Etileno, Propileno y los butilenos.



## Reactividad

El enlace simple carbono-carbono es de reactividad baja; su función principal es la cohesión para mantener unidos casi todos los compuestos orgánicos. El doble enlace carbono-carbono es insaturado y, en consecuencia, muy reactivo frente a una amplia variedad de sustancias.

Los alquenos no sólo participan en una amplia gama de reacciones, sino que además, éstas ocurren en lugares bien definidos de la molécula, en el propio doble enlace o en ciertas posiciones que poseen una relación específica con respecto a aquél. Las condiciones de reacción de los alquenos a nivel industrial pueden, por razones prácticas y económicas, diferir de las del laboratorio.

## ALQUINOS O ACETILÉNICOS

Hasta ahora, se ha tratado con dos tipos de enlace: enlace simple y el enlace doble. El triple enlace carbono-carbono, del grupo funcional de la familia denominada *alquinos*, es insaturado y altamente reactivo frente a las sustancias con las que reaccionan los enlaces dobles.

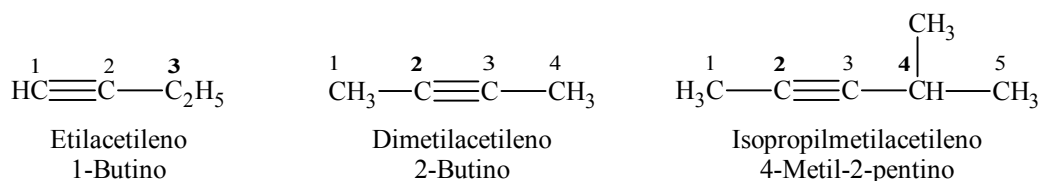
Al igual que los alcanos y que los alquenos, los alquinos forman una serie homóloga, también con un incremento de  $-CH_2-$ . La fórmula general para esta familia es  $C_nH_{2n-2}$ .

### Nomenclatura de los alquinos

Los alquinos se denominan de acuerdo con dos sistemas. Según uno, se les considera como derivados del Acetileno, por reemplazo de uno o ambos átomos de hidrógeno por un grupo alquilo.

Para los alquinos más complicados se utilizan las reglas de la IUPAC, que son las mismas que las empleadas para denominar los alquenos, salvo que:

1. La terminación **-eno** se reemplaza por **-ino**.
2. La estructura de referencia es la cadena continua más larga que contenga el triple enlace.
3. Las posiciones de los sustituyentes y del triple enlace se indican con números.
4. Al triple enlace se le da el número del primer carbono triplemente enlazado, contando desde el extremo de la cadena más cercano a éste.



### Propiedades físicas de los alquinos

Al ser compuestos de baja polaridad, las propiedades físicas de los alquinos son en esencia, las mismas que las de los alcanos y de los alquenos. (Vea la **Tabla 5.9**).

- Son insolubles en agua y bastantes solubles en disolventes orgánicos de baja polaridad: Ligroína, Éter, Benceno, Tetracloruro de carbono.
- Son menos densos que el agua.
- Su punto de ebullición muestra el aumento usual con el incremento del número de carbonos y el efecto habitual de ramificación de las cadenas.
- Los puntos de ebullición son casi los mismos que para los alcanos o alquenos con el mismo esqueleto carbonado.

No de C	Nombre	Fórmula	p. f. [°C]	p. eb. [°C]	δ a 20 [°C]
2	Etino o Acetileno	CH=CH	-82.0	-75.0	0.618
3	Propino	CH≡CCH <sub>3</sub>	-101.5	-23.3	0.671
4	1-Butino	CH≡CCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-122.5	8.0	0.668
4	2-Butino	CH <sub>3</sub> C≡CCH <sub>3</sub>	-28.0	27.0	0.694
5	1-Pentino	CH≡C(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-98.0	40.0	0.695
5	2-Pentino	CH <sub>3</sub> C≡CCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-101.0	55.5	0.713
5	3-Metil-1-butino	CH≡CCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		28.0	0.665
6	1-Hexino	CH≡C(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	-124.0	71.0	0.720
6	2-Hexino	CH <sub>3</sub> C≡C(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-92.0	84.0	0.731
6	3-Hexino	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-51.0	82.0	0.726
6	3,3-Dimetil-1-butino	CH≡CC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-81.0	38.0	0.669
7	1-Heptino	CH≡C(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	-80.0	100.0	0.733
8	1-Octino	CH≡C(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	-70.0	126.0	0.748
8	4-Octino	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C≡C(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		131.0	0.748
9	1-Nonino	CH≡C(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>	-65.0	151.0	0.763
10	1-Decino	CH≡C(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	-36.0	182.0	0.770
10	5-Decino	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> C≡C(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>		175.0	0.769

### Fuente industrial de los alquinos

El alquino industrial más importante es el miembro más simple de la familia, el Acetileno. Tradicionalmente, se ha preparado por la acción del agua sobre carburo de calcio, CaC<sub>2</sub>. Cabe mencionar en esta parte que el origen de los hidrocarburos insaturados no fueron favorecidos en la Formación y Maduración del Kerogeno, es decir, en el origen de los alquinos.

### PARTE III. HIDROCARBUROS ALICÍCLICOS

#### CICLOALCANOS

A los hidrocarburos saturados con cadenas cerradas en forma de anillo se les llama cicloalcanos, y obedecen a la fórmula general  $C_nH_{2n}$ . En un Cicloalcano cada carbono se enlaza de forma tetraédrica con dos carbonos y con dos hidrógenos. Los anillos pueden ser:

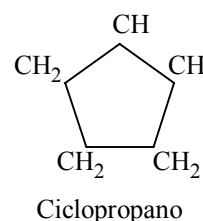
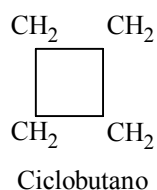
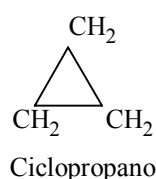
- Comunes, si contienen de 5 a 7 átomos de carbono.
- Medios, si poseen de 8 a 11 átomos de carbono.
- Grandes, si tienen más de 12 átomos de carbono.

Los anillos pequeños, Ciclopropano y Ciclobutano, de acuerdo con su geometría, poseen ángulos de enlace C-C más pequeños que el correspondiente al valor normal tetraédrico, lo que conduce a la aparición de tensiones en el anillo que condiciona su comportamiento químico y su estabilidad.

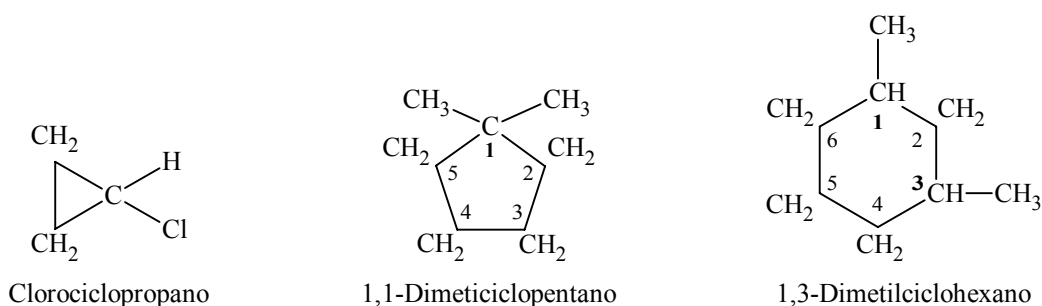
#### Nomenclatura de los cicloalcanos

1. Los hidrocarburos alifáticos cíclicos se nombran colocando el prefijo ciclo al nombre del hidrocarburo de cadena abierta correspondiente de igual número de carbonos que el anillo.

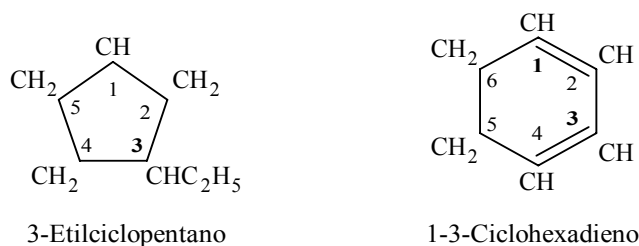
Por ejemplo:



2. Se da nombre a los sustituyentes del anillo, ya sean grupos alquilo o halógenos, y sus posiciones se señalan con números.
3. Asignamos la posición 1 a un carbono en particular.
4. Luego, numeramos alrededor del anillo, en el sentido de las agujas de reloj o al contrario, de modo que resulte la combinación de números más baja para los sustituyentes. Por ejemplo:



5. En los cicloalquenos sencillos se considera que los carbonos unidos por el doble o triple enlace tienen las posiciones 1 y 2. Por ejemplo:



6. Los anillos alifáticos a menudo se representan por medio de figuras geométricas simples: un triángulo para el Ciclopropano, un cuadrado para el Ciclobutano, un pentágono para el Ciclopentano, un hexágono para el Ciclohexano, y así sucesivamente. En cada vértice de la figura hay dos hidrógenos, a menos que se presente otro grupo. Por ejemplo:

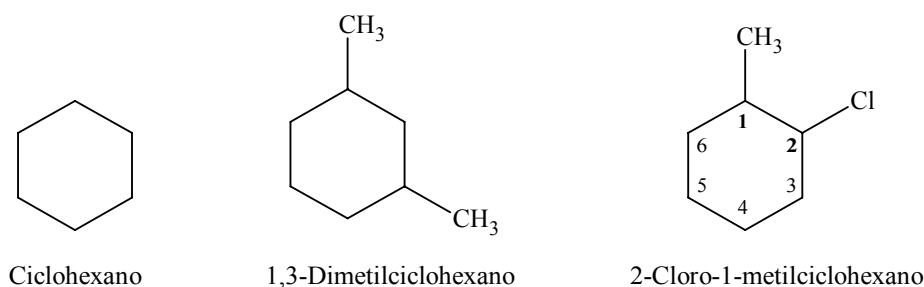


Tabla 5.10 CICLOALCANOS.				
No de C	Nombre	p. f. [°C]	p. eb. [°C]	δ a 20 [°C] (como líquidos)
3	Ciclopropano	-127.0	-33.0	0.688
4	Ciclobutano	-80.0	11.0	0.704
5	Ciclopentano	-94.0	49.0	0.746
6	Ciclohexano	6.4	81.0	0.778
7	Cicloheptano	-13	117.0	0.810
8	Ciclooctano	14	147.0	0.830
6	Metilciclopentano	-142.0	72.0	0.749
7	cis-1,2-Dimetilciclopentano	-62.0	99.0	0.772
7	trans-1,2-Dimetilciclopentano	-120.0	92.0	0.750
7	Metilciclohexano	-126.0	100.0	0.769

### Propiedades físicas de los cicloalcanos

Los puntos de fusión y de ebullición de los cicloalcanos son superiores a los de sus correspondientes alcanos. Su geometría facilita un ordenamiento en la estructura sólida más estable y una mayor intensidad en las fuerzas intermoleculares. (Vea la **Tabla 5.10**).

### Fuente industrial de los cicloalcanos

El petróleo crudo, junto con el gas natural, es la principal fuente industrial de cicloalcanos y son conocidos en la industria petrolera como naftenos. Entre ellos, están el Ciclohexano, el Metilciclohexano, el Metilciclopentano y el 1,2-Dimetilciclopentano.

No debe confundirse el nombre de naftenos, que es el nombre genérico de esta familia de compuestos, con el nombre del compuesto químico llamado Naftaleno, que es un compuesto aromático de dos anillos.

Estos cicloalcanos se convierten en hidrocarburos aromáticos por reformación. En esta reacción hay eliminación de hidrógeno de las moléculas.

Al igual que la eliminación de hidrógeno de compuestos cíclicos alifáticos genera aromáticos, la adición de hidrógeno a estos últimos da sustancias cíclicas, especialmente derivados del Ciclohexano. Un ejemplo importante de este proceso es la hidrogenación del Benceno para obtener Ciclohexano puro. La hidrogenación de bencenos sustituidos da ciclohexanos sustituidos, como es de esperar. A partir del Ciclohexano pueden obtenerse muchos otros compuestos cíclicos con un anillo de seis átomos de carbono.

No de C	Nombre	p. f. [°C]	p. eb. [°C]	$\delta$ a 20 [°C] (como líquidos)
5	Ciclopenteno	-93.0	46.0	0.774
5	1,3-Ciclopentadieno	-85.0	42.0	0.798
6	Ciclohexeno	-104.0	83.0	0.810
6	1,3-Ciclohexadieno	-98.0	80.5	0.840
6	1,4-Ciclohexadieno	-49.0	87.0	0.847

## PARTE IV. AROMÁTICOS (COMPUESTOS DE CADENA CERRADA)

### AROMÁTICOS Y ALIFÁTICOS

Los compuestos orgánicos pueden clasificarse en dos grandes clases: aromáticos y alifáticos. Los significados originales de las palabras son “*aromático*” (fragante) y “*alifático*” (graso).

Los compuestos alifáticos son de cadena abierta, con excepción de la aparición ocasional de un grupo fenilo ( $-C_6H_5$ ), un radical derivado del Benceno. En cambio, los compuestos aromáticos son el Benceno y los compuestos de comportamiento químico similar.

Las propiedades aromáticas son las que distinguen al Benceno de los hidrocarburos alifáticos. Hay ciertos compuestos anulares que parecen diferir estructuralmente del Benceno y, sin embargo, se comportan de forma similar debido a que se parecen a éste en su estructura electrónica básica, por lo que también son aromáticos.

### BENCENO (COMPUESTO AROMÁTICO TÍPICO)

El Benceno es un compuesto cíclico insaturado cuya molécula es plana y simétrica, con todos sus carbonos en los vértices de un hexágono regular, con un ángulo de enlace de  $120^\circ$ . Tiene seis átomos de carbono y seis de hidrógeno, estando los átomos de carbono unidos entre sí con tres dobles ligaduras y tres ligaduras sencillas alternadas.

#### Representación del Benceno

Para la representación del Benceno,  $C_6H_6$ , se utilizan las estructuras de Kekulé, que son estructuras de resonancia porque difieren sólo en la localización de los electrones de enlace. Ambas estructuras, que contribuyen por igual al híbrido, son exactamente equivalentes, y por esto, la estabilización debida a la resonancia es grande. Vea la **Figura 5.3**.

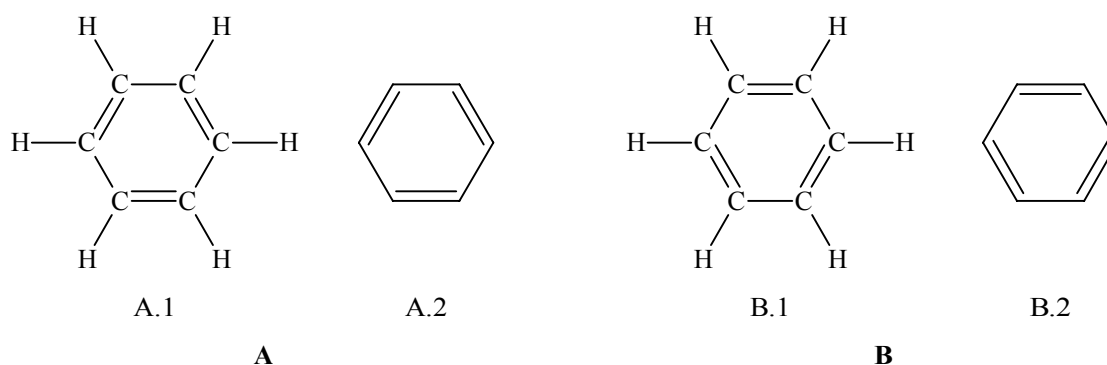
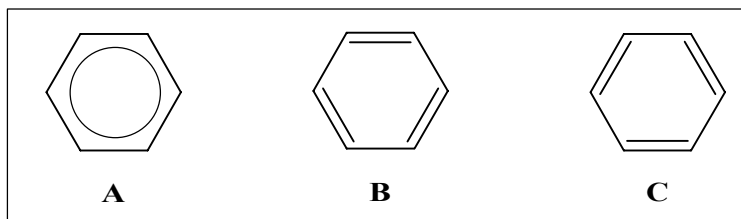


Figura 5.3 Estructura del Benceno propuesta por Kekulé A.1 y B.1 y por modificación de ésta A.2 Y B.2.

El híbrido de resonancia se representa por medio de un hexágono regular con un círculo inscrito ya sea con trazo continuo o discontinuo. Se entiende que hay un hidrógeno unido a cada ángulo del hexágono, a menos que se indique otro átomo o grupo. Vea la **Figura 5.4**.

Figura 5.4 A) Híbrido de resonancia.  
B) y C) Estructuras de Kekulé.

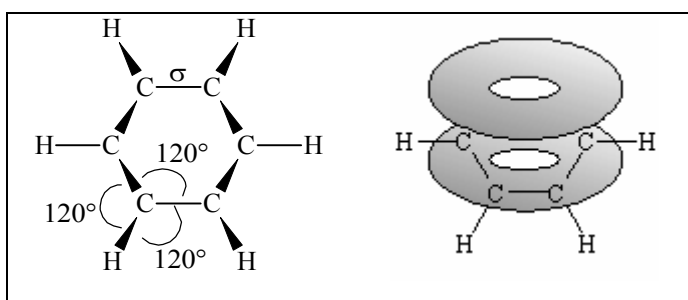


La **Figura 5.4 (A)** representa un híbrido de resonancia de las estructuras de Kekulé (**B**) y (**C**). El círculo simboliza la nube de seis electrones  $\pi$  deslocalizados, que no pertenecen a ningún carbono en particular. Esta representación del Benceno pone de manifiesto la equivalencia de los diversos enlaces carbono-carbono. La presencia del círculo distingue al anillo del Benceno del anillo del Ciclohexano, que suele representarse por un simple hexágono.

### Estructura electrónica del Benceno

Los átomos de carbono en el Benceno tienen orbitales híbridos  $sp^2$ , lo que resulta en una molécula plana. Cada carbono presenta un orbital p, perpendicular a los orbitales híbridos  $sp^2$  y contiene cada uno un electrón. Los seis orbitales  $\pi$  se traslapan entre sí para formar una nube  $\pi$ . Esto es lo que se llama *deslocalización* de los electrones y proporciona mayor estabilidad a la molécula al dispersar la carga en un área mucho mayor. La deslocalización de los electrones en el Benceno es una cualidad que se conoce como *aromaticidad*.

Figura 5.5 Molécula del Benceno, mostrando enlaces  $\pi$ .

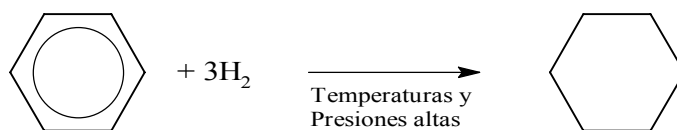


### Reactividad del Benceno

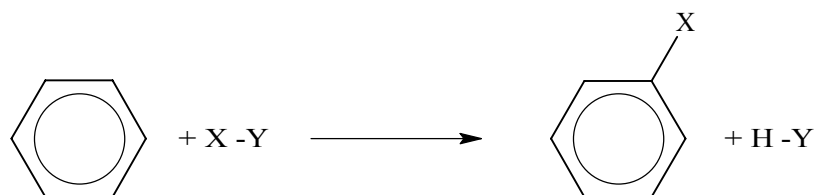
El Benceno es un compuesto muy estable en comparación con los alquenos y los alquinos. Soporta el calor y la presión alta durante un largo tiempo.

Como los electrones de la nube no están fuertemente enlazados, son accesibles al ataque de especies deficientes en electrones, llamados *electrófilos*. Sin embargo, por la disposición tan estable de los electrones, los aromáticos tienden a experimentar reacciones que les permiten seguir siendo aromáticos. La principal reacción de compuestos aromáticos es la sustitución

electrofílica aromática (SEA). En el Benceno no se dan reacciones de adición, a menos que se utilicen condiciones enérgicas, como en la hidrogenación catalítica:



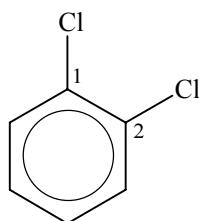
En reacciones de sustitución un hidrógeno del anillo aromático se sustituye por un alquilo o por un grupo funcional:



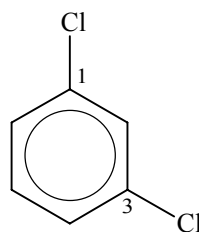
El reactivo X-Y experimenta una *ruptura heterolítica*, es decir, se rompe en dos especies, donde una de ellas se lleva los dos electrones de enlace y la otra se queda deficiente de electrones. Esta reacción requiere de un catalizador, cloruro de aluminio. Las reacciones de sustitución electrofílica son las más características del anillo aromático e incluyen una amplia gama de reacciones como halogenación, nitración y sulfonación.

### ➤ Halogenación

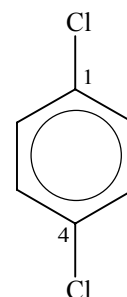
El hecho de que los enlaces carbono-carbono del Benceno sean equivalentes, da lugar a tres isómeros del Benceno disustituído. Por ejemplo, si los sustituyentes son cloros:



1, 2-DiClorobenceno

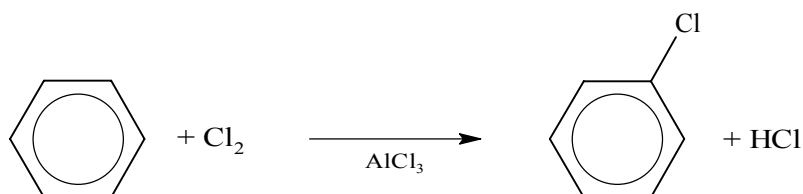


1,3-DiClorobenceno



1,4-DiClorobenceno

En presencia de ácidos de Lewis como catalizadores, el cloro y el bromo sustituyen sucesivamente a los átomos de hidrógeno del anillo.





Con el Benceno es posible obtener seis derivados clorados, desde el Clorobenceno hasta el Hexaclorobenceno. El Clorobenceno tiene aplicación industrial en la obtención de Anilina, Fenol, DDT.

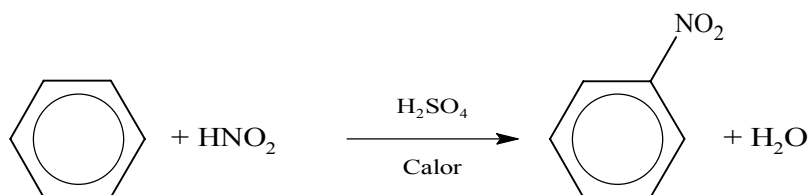
En la formación de Yodobenceno la reacción progresa poco, se alcanza un equilibrio que está muy desplazado hacia la izquierda.



Para favorecer la reacción se debe ir eliminando el yoduro de hidrógeno, por oxidación del yodo con ácido nítrico, conforme se va formando.

➤ **Nitración**

La acción de mezcla sulfonítrica ( $H_2SO_4 + HNO_3$ ) caliente sobre Benceno produce una sustitución en el hidrógeno del anillo aromático por grupos nitro,  $-NO_2$ .

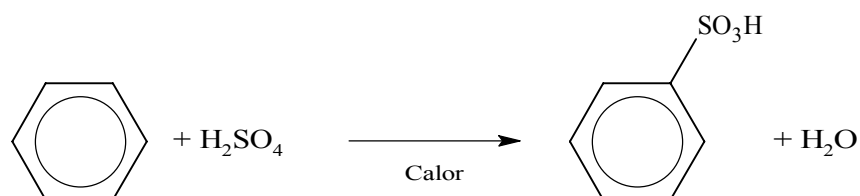


El Nitrobenenceno puede continuar hasta la formación del 1,3,5-Trinitrobenenceno.

En la Nitración de compuestos aromáticos, dependiendo de su reactividad, se utilizan condiciones más suaves: bajas temperaturas y ácido nítrico diluido, y para los más reactivos, o más enérgicos, ácido nítrico fumante, que es ácido nítrico que contiene  $NO_2$ ,

➤ **Sulfonación**

La acción del ácido sulfúrico a altas temperaturas sobre el Benceno da lugar a la formación del ácido bencenosulfónico. La reacción transcurre lentamente.



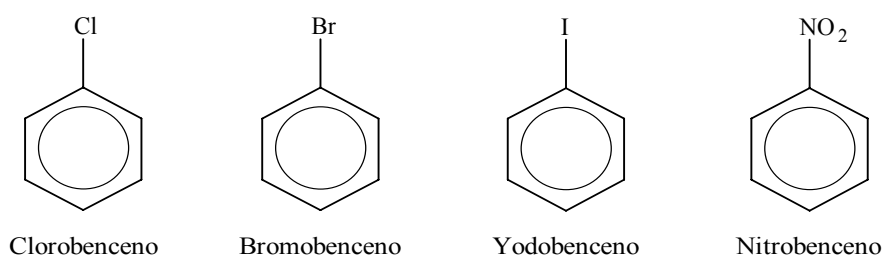
Se puede acelerar la reacción empleando ácido sulfúrico fumante (ácido sulfúrico que contiene  $\text{SO}_3$ ), que es un agente sulfonante más potente.

El Ácido bencenosulfónico se transforma de nuevo en Benceno y ácido sulfúrico por tratamiento con vapor de agua sobrecalentado.

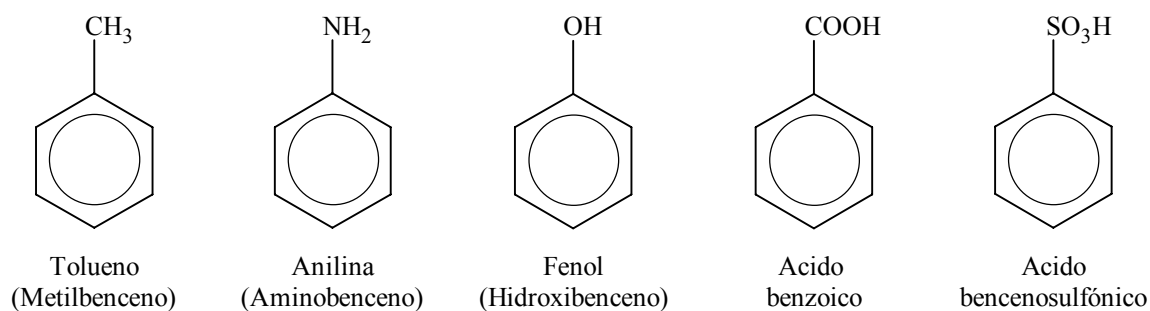
Los ácidos sulfónicos aromáticos son productos de partida para la obtención de fenoles, en la fabricación de detergentes y de sulfamidas. Son muy corrosivos e higroscópicos.

### Nomenclatura de los derivados del Benceno

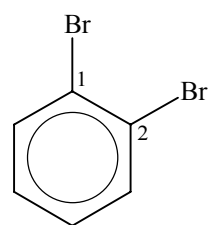
1. En el caso de muchos de los derivados, basta con anteponer el nombre del grupo sustituyente a la palabra Benceno, por ejemplo, Clorobenceno, Bromobenceno, Yodobenceno o Nitrobenceno.



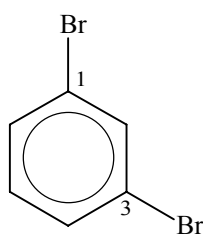
2. Otros derivados tienen nombres especiales que pueden carecer de semejanza con el nombre del grupo sustituyente. Por ejemplo, el Metilbenceno se conoce como Tolueno; el Aminobenceno, como Anilina; el Hidroxibenceno, como Fenol, etc. Los compuestos especiales más importantes son:



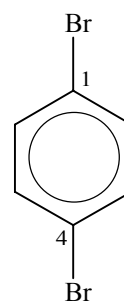
3. Si existen varios grupos unidos al anillo bencénico, no sólo es necesario identificar cuáles son, sino también indicar su ubicación relativa. Los tres isómeros posibles para Bencenos disustituídos se caracterizan por los prefijos **orto** (posiciones 1 y 2), **meta** (posiciones 1 y 3) y **para** (posiciones 1 y 4), abreviados **o-**, **m-** y **p-**. Por ejemplo:



o-Dibromobenceno  
Isómero **orto**

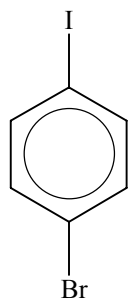


m-Dibromobenceno  
Isómero **meta**

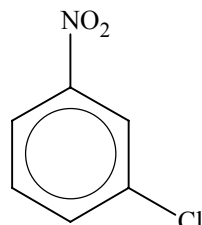


p-Dibromobenceno  
Isómero **para**

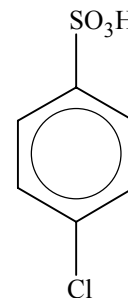
4. Si los dos grupos son diferentes, y ninguno de ellos confiere un nombre especial a la molécula, los nombramos sucesivamente y terminamos la palabra con benceno; por ejemplo, Cloronitrobenceno, Bromoyodobenceno, etc. Si uno de los dos grupos es del tipo que da a la molécula un nombre especial, el compuesto se denomina como un derivado de aquella sustancia especial. Por ejemplo, Nitrotolueno, Bromofenol, etc.



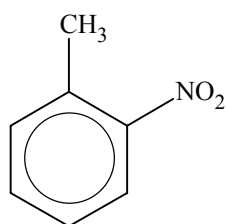
p-Bromoyodobenceno



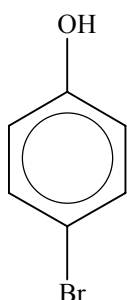
m-Chloronitrobenceno



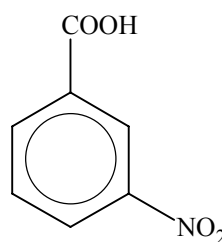
Ácido  
p-clorobencenosulfónico



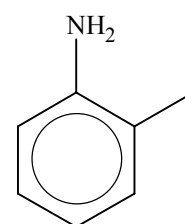
o-Nitrotolueno



p-Bromofenol

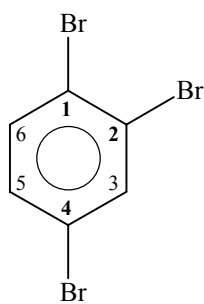


Ácido  
m-nitrobenzónico

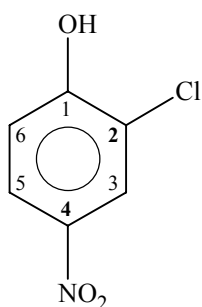


o-Yodoanilina

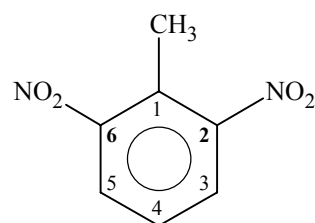
5. Si el anillo bencénico tiene unidos más de dos grupos, se utilizan números para indicar sus posiciones relativas. Por ejemplo:



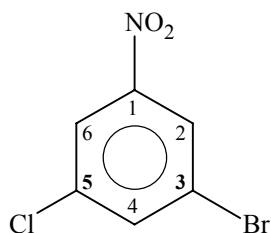
1,2,4-Tribromobenceno



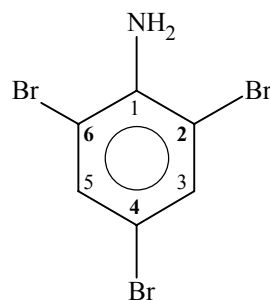
2-Cloro-4-nitrofenol



2,6-Dinitrotolueno



3-Bromo-5-cloronitrobenzeno

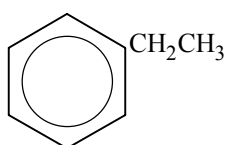


2,4,6-Tribromonitrobenzeno

- Si los grupos son iguales, se asigna a cada uno de ellos un número, siendo la secuencia la que da la combinación de números más bajos. Si los grupos son diferentes, se sobreentiende que el último nombrado se encuentra en la posición 1 y que los demás números se refieren a éste. Por ejemplo, 3-Bromo-5-cloronitroBenceno.
- Si está presente uno de los grupos que dan denominación especial, el compuesto se nombra con dicho grupo en la posición 1. Así, en el 2,6-Dinitrotolueno se considera que el radical metilo está en la posición 1.

### HIDROCARBUROS AROMÁTICOS-ALIFÁTICOS (ARENOS)

Muchos compuestos importantes no son alifáticos ni aromáticos, sino que contienen tanto unidades alifáticas como aromáticas. Los hidrocarburos de este tipo se denominan colectivamente arenos. El Etilbenceno, por ejemplo, contiene un anillo bencénico y una cadena lateral alifática.



Etilbenceno

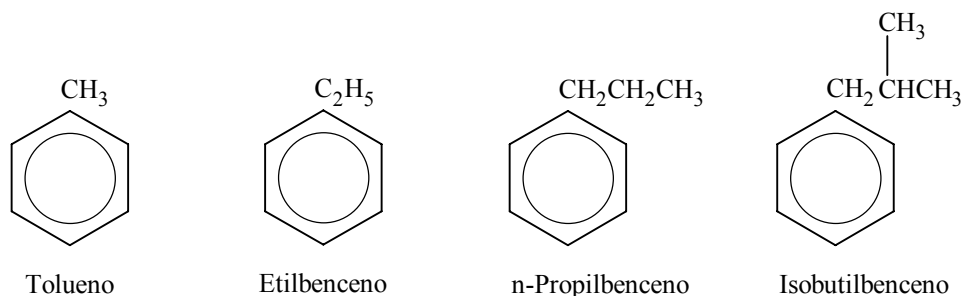
Con respecto a las propiedades químicas:

- Es de suponer que presente dos conjuntos de propiedades químicas.
- Las propiedades de cada parte de la molécula deberían sufrir modificaciones por la presencia de la otra: el grupo etilo debería modificar las propiedades del anillo, y éste, a su vez, las propiedades alifáticas de la cadena lateral.

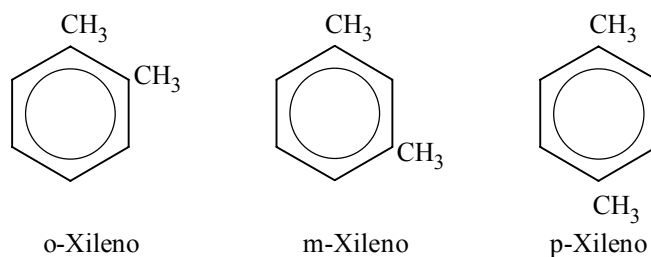
Así por ejemplo, el tratamiento del Etilbenceno con ácidos nítrico y sulfúrico introduce un grupo nitro en el anillo; el tratamiento con bromo en presencia de luz introduce un átomo de bromo en la cadena lateral. Pero, debido al grupo etilo, la nitración procede con más facilidad que con el Benceno y se efectúa principalmente en las posiciones orto y para con respecto al etilo. Debido al anillo, la bromación resulta más fácil que con el Etano y se realiza exclusivamente en el carbono adyacente al anillo. De este modo, cada parte de la molécula afecta a la reactividad de la otra y determina la orientación del ataque.

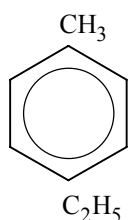
### Estructura y Nomenclatura de los Arenos

1. El más simple de los Alquilbencenos es el Metilbenceno y recibe el nombre especial de Tolueno. Los compuestos con cadenas laterales más largas se nombran anteponiendo a la palabra Benceno el nombre del grupo alquilo, como, por ejemplo:

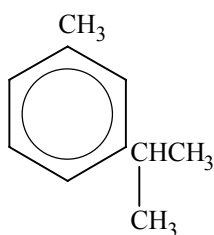


2. Los más simples de los dialquilbencenos, los dimetilbencenos, reciben el nombre especial de **xilenos**: o-Xileno, m-Xileno y p-Xileno. Los dialquilbencenos que contienen un grupo metilo se nombran como derivados del Tolueno, mientras que otros se denominan anteponiendo a la palabra los nombres de ambos alquilos.

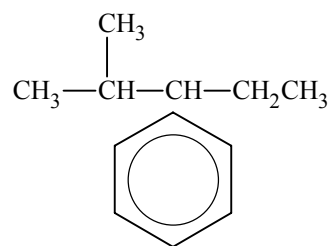




p-Etiltolueno

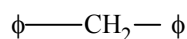
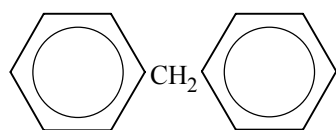


m-Etilisopropilbenceno

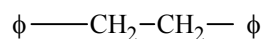
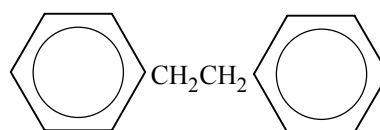


2-Metil-3-fenilpentano

3. Un compuesto con cadena lateral muy complicada puede denominarse como un fenilalcano ( $\phi$  o  $-C_6H_5$  = fenilo). Los compuestos con más de un anillo bencénico siempre se denominan como derivados de los alcanos.

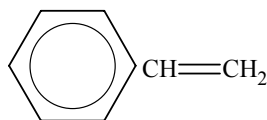


Difenilmetano

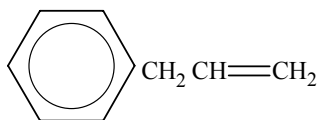


1,2-Difeniletano

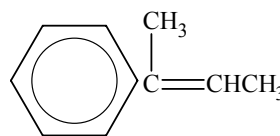
4. El alqunilbenceno más sencillo recibe el nombre especial de **Estireno**. Los demás se suelen denominar como alquenos sustituidos y ocasionalmente como bencenos sustituidos. Los alqunilbencenos se denominan como alquinos sustituidos.



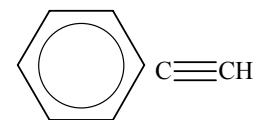
Estireno  
(Vinilbenceno)  
(Feniletileno)



Alilbenceno  
(3-Fenilpropeno)



2-Fenil-2-buteno



Fenilacetileno

5. Los halogenuros orgánicos que derivan de los arenos son de dos tipos. Si el halógeno está ligado directamente al anillo aromático, el compuesto es un halogenuro de arilo, y su fórmula general es:

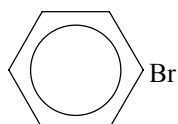


donde **Ar**, significa un fenilo o un fenilo sustituido

**X**, el halogenuro.

Cabe mencionar que los halogenuros de arilo difieren de los de alquilo en preparación y en propiedades.

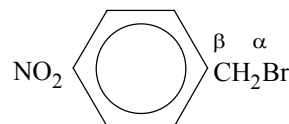
6. Si el halógeno no está unido al anillo directamente, el compuesto es un halogenuro de arilalquilo, un halogenuro de alquilo que contiene un grupo aromático. Su química es esencialmente la de otros halogenuros de alquilo, aunque modificada por la presencia del sustituyente arilo.
7. Un halogenuro de arilo o de arilalquilo se denomina según el esquema visto para compuestos halogenados: denominamos el compuesto de referencia y añadimos como prefijos cloro, bromo, etc. Algunos halogenuros de arilalquilo se denominan corrientemente como halogenuros de alquilo sustituidos. El grupo  $C_6H_5CH_2-$  recibe el nombre de bencilo.



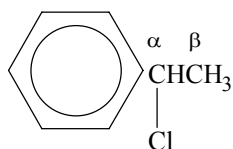
Bromobenceno



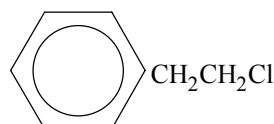
Bromuro de bencilo



Bromuro de p-nitrobencilo

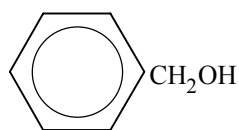


Cloruro de  $\alpha$ -feniletilo  
1-Fenil-1-cloroetano

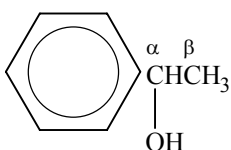


Cloruro de  $\beta$ -feniletilo  
2-Fenil-1-cloroetano

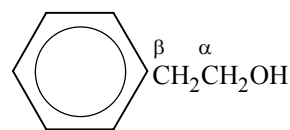
8. De manera similar, también los compuestos hidroxilados que derivan de arenos son de dos tipos:
- Si el -OH está unido directamente al anillo aromático, se trata de un fenol.
  - Si el -OH no está directamente ligado al anillo, el compuesto es un alcohol aril-sustituido, con las propiedades que suponemos para un alcohol.



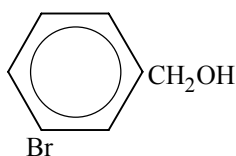
Alcohol bencílico



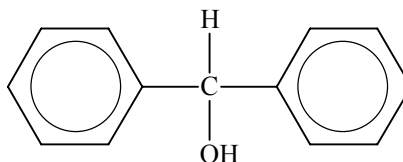
Alcohol  $\alpha$ -feniletilo  
1-Feniletanol



Alcohol  $\beta$ -feniletílico  
2-Feniletanol



Alcohol  
m-bromobencílico



Difenilmetanol  
(Difenilcarbinol)

**Propiedades físicas de los arenos aromáticos**

- Como compuestos de baja polaridad, los alquilbencenos tienen propiedades físicas esencialmente iguales a las de los hidrocarburos ya estudiados. Son insolubles en agua, pero bastante solubles en disolventes no polares, como el Éter, el Tetracloruro de carbono y la Ligoína.
- Casi siempre son menos densos que el agua.
- Los puntos de ebullición aumentan con la masa molecular; el aumento del punto de ebullición son los 20 a 30 °C usuales por cada átomo de carbono.
- Debido a que los puntos de fusión no sólo dependen de la masa molecular, sino también de la forma de la molécula, su relación con la estructura es muy compleja. Sin embargo, existe una relación general entre el punto de fusión y la estructura de los compuestos aromáticos: entre los Bencenos disustituídos isómeros, generalmente el **para** funde a una temperatura considerablemente mayor que los otros dos. Los xilenos, por ejemplo, hierven dentro de un intervalo de sólo seis grados. Sin embargo, sus puntos de fusión difieren ampliamente: los isómeros orto y meta se funden a -25 °C y -48 °C, respectivamente, y el **para**, a 13 °C. Puesto que la disolución, como la fusión, implica superar las fuerzas intermoleculares del cristal, no es de sorprender que generalmente el isómero **para** sea el menos soluble en un determinado disolvente.
- El punto de fusión más elevado y la menor solubilidad del isómero **para**, constituyen sólo ejemplos especiales del efecto general de la simetría molecular sobre las fuerzas intercrystalinas. Cuanto más simétrico es un compuesto, mejor se acomoda en una red cristalina, por lo que resulta un punto de fusión mayor y una solubilidad más baja. Los isómeros **para** son los bencenos disustituídos más simétricos.



TABLA 5.12 AROMÁTICOS-ALIFÁTICOS. ARENOS.					
No de C	Nombre	Fórmula	p. f. [°C]	p. eb. [°C]	δ a 20 [°C]
6	Benceno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	5.5	80.0	0.879
7	Tolueno	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	-95.0	111.0	0.866
8	o-Xileno	1,2-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-25.0	144.0	0.880
8	m-Xileno	1,3-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-48.0	139.0	0.864
8	p-Xileno	1,4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	13.0	138.0	0.861
9	Hemimeliteno	1,2,3-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-25.0	176.0	0.895
9	Seudocumeno	1,2,4-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-44.0	169.0	0.876
9	Mesitileno	1,3,5-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-45.0	165.0	0.864
10	Prehniteno	1,2,3,4-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	-6.5	205.0	0.902
10	Isodureno	1,2,3,5-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	-24.0	197.0	
10	Dureno	1,2,4,5-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	80.0	195.0	
11	PentametilBenceno	C <sub>6</sub> H(CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>	53.0	231	
12	HexametilBenceno	C <sub>6</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	165.0	264.0	
<b>ALIFÁTICO UNIDO A DOS FENILOS</b>					
8	EtilBenceno	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-95.0	136.0	0.867
9	n-PropilBenceno	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-99.0	159.0	0.862
9	<b>Cumeno o Isopropilbenceno</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-96.0	152.0	0.862
10	n-ButilBenceno	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	-81.0	183.0	0.860
10	IsobutilBenceno	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		171.0	0.867
10	Sec-ButilBenceno	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-83.0	173.5	0.864
10	t-ButilBenceno	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-58.0	169.0	0.867
10	p-Cimeno	1,4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-70.0	177.0	0.857
12	HexametilBenceno	C <sub>6</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	165.0	264.0	
<b>DOBLE ENLACE EN EL ALIFÁTICO</b>					
8	Estireno	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CH <sub>2</sub>	-31.0	145.0	0.907
14	trans-Estilbena	trans-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	124.0	307.0	
14	cis-Estilbena	Cis-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	6.0		
14	1,1-Difeniletano	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	9.0	277.0	1.02
20	Trifeniletano	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C=CHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	73.0		
14	Tetrafeniletano	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	227.0	425.0	
8	Fenilacetileno	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C≡CH	-45.0	142.0	0.930
14	Difenilacetileno	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C≡CC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	62.5	300.0	

### Fuente de hidrocarburos aromáticos y sus derivados

El petróleo crudo proporciona compuestos aromáticos al igual que las moléculas alifáticas que se convierten en compuestos aromáticos mediante la aromatización, que más comúnmente se denomina reformación, hidroformación y platformación para fines industriales. Por ejemplo, los alcanos C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub> y C<sub>8</sub> provenientes del petróleo crudo se pueden deshidrogenar para producir Benceno, Tolueno y Xileno.

La hulla también proporciona varios compuestos aromáticos al descomponerla (destilación apagada) por calentamiento a 800 a 1000 °C en ausencia de aire por 15 a 20 horas. Los materiales volátiles se extraen y se condensan. El gas que queda se denomina gas de hulla o de carbón y el líquido que se condensa recibe el nombre de alquitrán de hulla, que se destila fraccionadamente para producir compuestos aromáticos.

Típicamente el petróleo crudo sólo produce hidrocarburos, en tanto que la destilación del alquitrán de hulla da lugar, además de Benceno, Tolueno y Xileno, a Fenol, Cresol y algunos hidrocarburos aromáticos polinucleares como el Naftaleno, Antraceno y el Fenantreno.

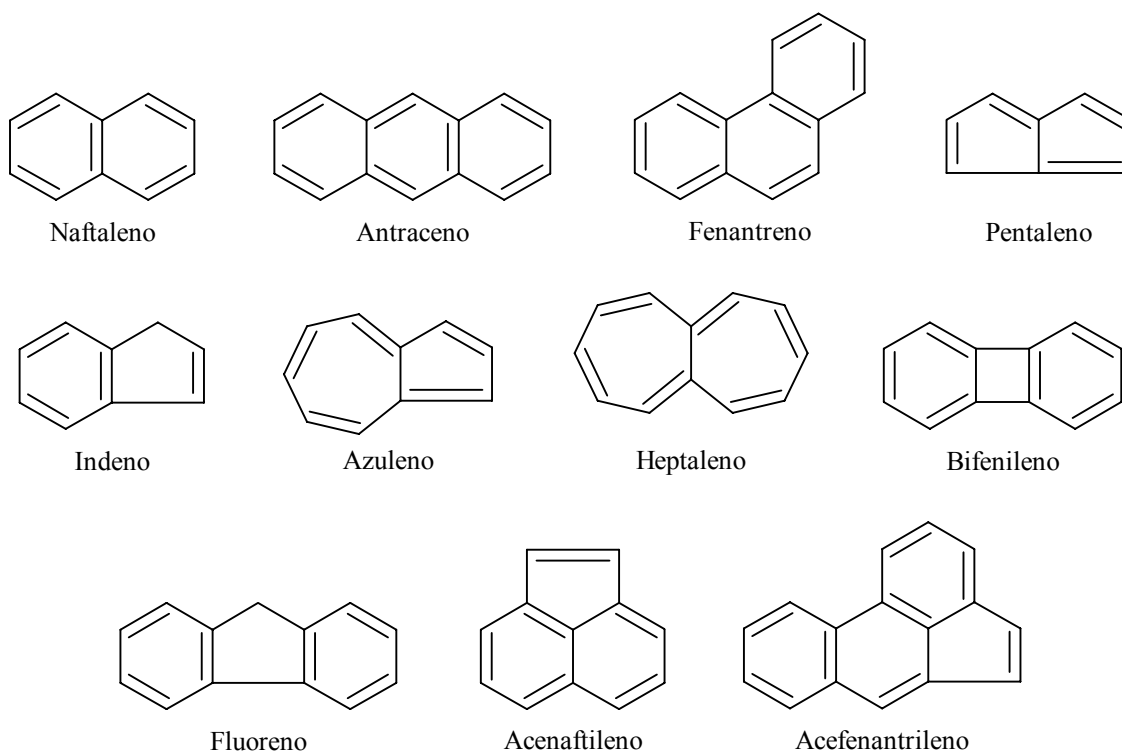
### HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS O POLINUCLEARES

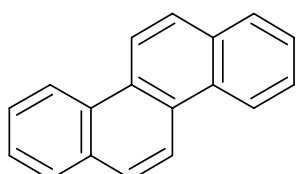
Los hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAP) son una familia de hidrocarburos aromáticos compuesta de estructuras Bencenoides policíclicas. Es decir, de compuestos que contienen dos o más anillos de Benceno unidos por un extremo común, (un enlace C-C). Tales compuestos también se llaman *sistemas de anillos fusionados*.

Los tres HAP más comunes son el naftaleno,  $C_{10}H_8$  (bolas de naftalina), el antraceno,  $C_{14}H_{10}$ , y el fenantreno,  $C_{14}H_{10}$ . Tales compuestos se comportan como aromáticos ya que:

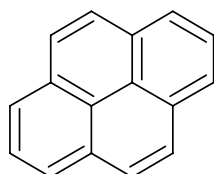
- Son resistentes a la oxidación y a la reducción.
- Son resistentes a cualquier tipo de adición.
- Son más estables que los alifáticos.
- Su reacción principal es la sustitución electrofílica aromática (SEA).
- Son cancerígenos

Algunos ejemplos de compuestos aromáticos son:

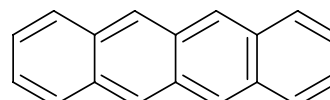




Criseno



Pireno



Naftaceno

### IMPORTANCIA DE LOS HIDROCARBUROS

En la **Tabla 5.13** se muestran las fórmulas de los hidrocarburos más abundantes en el petróleo crudo y en el gas natural. Solamente se incluyen las fracciones o cortes del petróleo crudo que se separan por destilación fraccionada y que luego se usan para preparar los combustibles y en algunos casos se usan como materia prima para la petroquímica. Por ejemplo, la mitad del Tolueno y de los xilenos se emplean en gasolinas de alto octanaje, donde reemplazan, en cierto sentido, a los componentes alifáticos (inferiores como combustibles) de los cuales se obtuvieron.

<b>Tabla 5.13 PRINCIPALES HIDROCARBUROS DEL GAS NATURAL Y DEL PETRÓLEO CRUDO, CON ALGUNOS USOS.</b>		
<b>OBTENIDOS DEL GAS NATURAL</b>		
CH <sub>4</sub>	Metano	Principal componente del gas natural, combustible y materia prima para la petroquímica
CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	Etano	Gas que suele acompañar al gas natural. Se usa para obtener Etileno, un producto petroquímico básico.
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	Propano	Suele acompañar al gas natural. Se usa como combustible para estufas y para obtener Propileno. Es el segundo componente del gas LP.
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	Butano	Como combustible, es el componente mayoritario del gas LP. Se usa como propelente y en petroquímica.
<b>OBTENIDOS DEL PETRÓLEO CRUDO</b>		
<i>C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> Con n=5 en adelante</i>	<i>Hidrocarburos parafínicos</i>	<i>Principales componentes del petróleo crudo. Mediante destilación se separan las siguientes fracciones:</i>
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> a C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	Naftas	Para preparar gasolinas. Mediante desintegración y reformación se mejora la gasolina y se preparan materias primas para la petroquímica.
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> a C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	Queroseno	Para combustible de aviones jet, tractores, para estufas de aceite y para calefacción.
C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> a C <sub>25</sub> H <sub>52</sub>	Gasóleo	Para diesel. Por desintegración se obtienen materias primas para la petroquímica.
C <sub>n</sub>	Parafinas con más de 25 carbonos.	Se usan para obtener combustibles más ligeros por desintegración, para lubricantes, combustible y para asfalto.

## PRINCIPALES DERIVADOS OXIGENADOS DE LOS HIDROCARBUROS

### ALCOHOLES

#### Estructura

Los alcoholes son compuestos de fórmula general **ROH**, donde **R** es cualquier grupo alquilo, lineal o sustituido, y **OH**, el grupo hidroxilo.

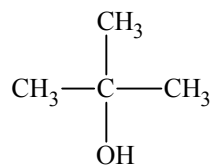
El alcohol puede ser:

- primario
- secundario
- terciario
  - de cadena abierta,
  - cíclico;

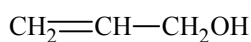
puede contener

- un doble enlace,
- un átomo de halógeno,
- un anillo aromático o
- grupos hidroxilo adicionales.

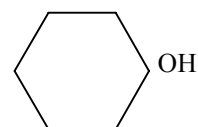
Por ejemplo:



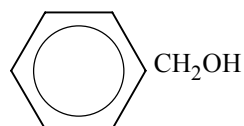
2-Metil-2-propanol  
Alcohol t-butílico



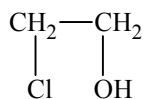
2-Propen-1-ol  
Alcohol alílico



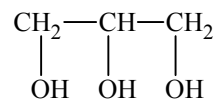
Ciclohexanol



Alcohol bencílico



2-Cloroetanol  
Etilenclorhidrina



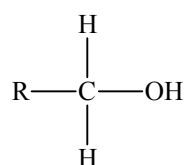
1,2,3-Propanotriol  
(Glicerol)

Todos los alcoholes contienen el grupo funcional hidroxilo (-OH), el cual determina las propiedades características de esta familia.

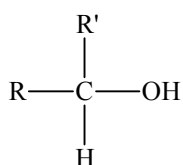
Los compuestos con grupo hidroxilo directamente unido a un anillo aromático no se denominan alcoholes, sino fenoles.

### Clasificación de los alcoholes

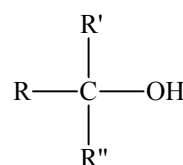
Un alcohol se clasifica de acuerdo con el tipo de carbono que sea portador del grupo -OH:



Primario  
(1°)



Secundario  
(2°)

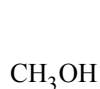


Terciario  
(3°)

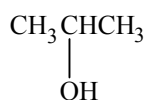
### Nomenclatura de alcoholes

Los alcoholes pueden nombrarse utilizando dos sistemas principales.

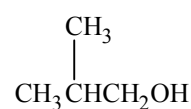
- Para los alcoholes simples suelen emplearse los nombres comunes. Un nombre común consiste sencillamente en el nombre del grupo alquilo con la terminación **ico** y precedido por la palabra **alcohol**. Por ejemplo:



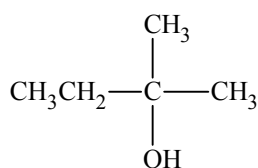
Alcohol metílico



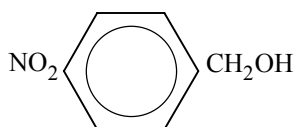
Alcohol isopropílico



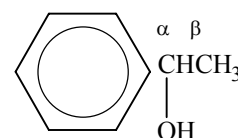
Alcohol isobutílico



Alcohol t-pentílico



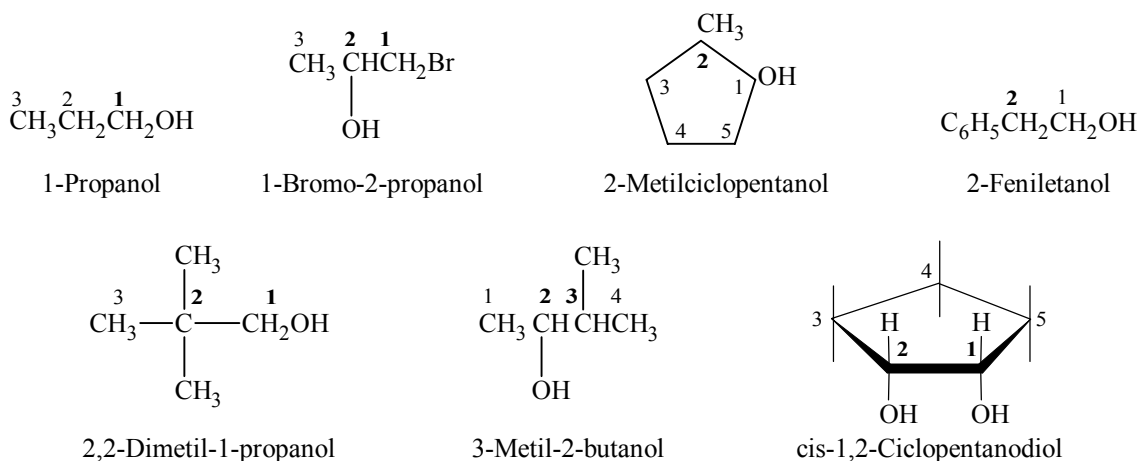
Alcohol p-nitrobencílico



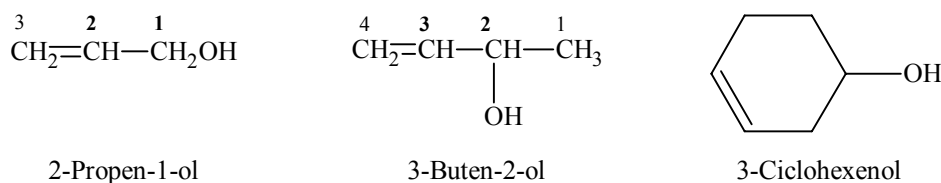
Alcohol  $\alpha$ -feniletílico

El sistema más versátil es, evidentemente, el de la IUPAC; cuyas reglas son:

1. Como estructura de referencia, se elige la cadena carbonada continua más larga que contenga el grupo -OH. Se considera a continuación que el compuesto se deriva de esta estructura por reemplazo de un hidrógeno por diversos grupos.
2. Se agrega al nombre del alcano correspondiente a la terminación **ol**.
3. Mediante un número se indica la posición del grupo -OH en la cadena de referencia, utilizando generalmente el número más bajo posible para este propósito.
4. Las posiciones de los demás grupos se indican por números en la cadena principal.



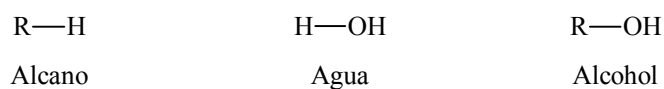
5. Un alcohol con un doble enlace se denomina como un **alquenol**, utilizando números para indicar las posiciones del doble enlace y del grupo hidroxilo.



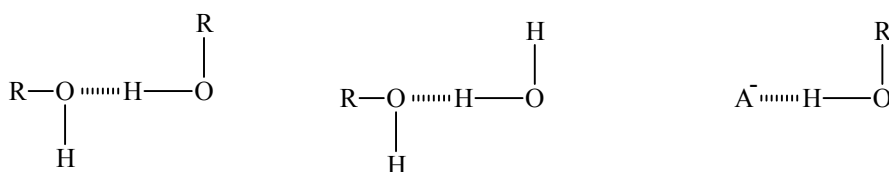
6. Obsérvese que **-ol** tiene prioridad sobre **-eno**; **-ol** aparece al final del nombre y, cuando es posible, tiene el número más pequeño.

### Propiedades físicas

Las propiedades físicas de un alcohol se comprenden mejor si reconocemos este hecho simple: estructuralmente, el alcohol es un compuesto de un alcano y agua. Contiene un grupo lipófilo, del tipo de un alcano, y un grupo hidroxilo que es hidrófilo, similar al agua. De estas dos unidades estructurales, el grupo  $-\text{OH}$  da a los alcoholes sus propiedades físicas características, y el alquilo es el que las modifica, dependiendo de su tamaño y forma.



El grupo  $-\text{OH}$  es muy polar y, lo que es más importante, es capaz de establecer puentes de hidrógeno con otras moléculas.



Las propiedades físicas de la **Tabla 6.1** muestran algunos de los efectos de estos puentes de hidrógeno.

Entre los hidrocarburos, los factores que determinan los puntos de ebullición suelen ser principalmente la masa molecular y la forma, lo que es de esperar en moléculas que se mantienen unidas esencialmente por fuerzas de van der Waals.

El comportamiento de los alcoholes como solutos también refleja la tendencia a formar puentes de hidrógeno. En marcado contraste con los hidrocarburos, los alcoholes inferiores son miscibles con agua.

### Fuentes Industriales

Hay tres vías principales para obtener los alcoholes simples que son columna vertebral de la síntesis orgánica alifática, vías que pueden utilizar todas nuestras fuentes de materias primas orgánicas -petróleo, gas natural, carbón y la biomasa-. Estos métodos son:

- Por hidratación de alquenos, obtenidos del craqueo del petróleo;
- Por el proceso OXO de alquenos, monóxido de carbono e hidrógeno. Los aldehídos pueden reducirse fácilmente a los alcoholes primarios mediante una hidrogenación catalítica; a menudo el proceso OXO se realiza de manera tal que la reducción se verifica según van formándose los aldehídos para dar directamente alcoholes.
- Por fermentación de carbohidratos.

Tabla 6.1 ALCOHOLES.						
No de C	Nombre común	Nombre de la IUPAC	Fórmula	p. f. [°C]	p. eb. [°C]	δ a20 [°C]
1	Alcohol metílico	Metanol	CH <sub>3</sub> OH	-97.0	64.7	0.792
2	Alcohol etílico	Etanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	-114.0	78.3	0.789
3	Alcohol n-propílico	1-Propanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-126.0	97.2	0.804
4	Alcohol n-butílico	1-Butanol	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-90.0	117.7	0.810
5	Alcohol n-pentílico	1-Pentanol	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	-78.5	138.0	0.817
6	Alcohol n-hexílico	1-Hexanol	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> OH	-52.0	155.8	0.820
7	Alcohol n-heptílico	1-Heptanol	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> OH	-34.0	176.0	0.822
8	Alcohol n-octílico	1-Octanol	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> OH	-16.0	194.0	0.827
10	Alcohol n-decílico	1-Decanol	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>2</sub> OH	6.0	233.0	0.829
12	Alcohol n-dodecílico	1-Dodecanol	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> CH <sub>2</sub> OH	24.0		
14	Alcohol n-tetradecílico	1-Tetradecanol	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> CH <sub>2</sub> OH	38.0		
16	Alcohol n-hexadecílico	1-Hexadecanol	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> CH <sub>2</sub> OH	49.0		
18	Alcohol n-octadecílico	1-Octadecanol	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> CH <sub>2</sub> OH	58.5		
3	Alcohol isopropílico	2-Propanol	CH <sub>3</sub> CHOHCH <sub>3</sub>	-88.5	82.3	0.786
4	Alcohol isobutílico	2-Metil-1-propanol	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> OH	-108.0	107.9	0.802
4	Alcohol sec-butílico	2-Butanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHOHCH <sub>3</sub>	-114.0	99.5	0.808
4	Alcohol tert-butílico	2-Metil-2-propanol	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH	25.0	82.5	0.789
5	Alcohol neopentílico	2,2-Dimetil-1-propanol	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub> OH	52	113	0.812
5	Alcohol ciclopentílico	Ciclopentanol	ciclo-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH		140.0	0.949
6	Alcohol ciclohexílico	Ciclohexanol	ciclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> OH	-24.0	161.5	0.962

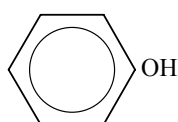
No de C	Nombre común	Nombre de la IUPAC	Fórmula	p. f. [°C]	p. eb. [°C]	δ A20 [°C]
3	Alcohol alílico	2-Propen-1-ol	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> OH	-129	97	0.855
4	Alcohol crotilico	2-Buten-1-ol	CH <sub>3</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> OH		118	0.853
4	Alcohol etilvinilmetílico	3-Buten-2-ol	CH <sub>2</sub> =CHCHOHCH <sub>3</sub>		97	
7	Alcohol bencílico	Fenilmetanol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> OH	-15.3	205.4	1.046
8	Alcohol α-Feniletílico	1-Feniletanol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHOHCH <sub>3</sub>		205	1.013
8	Alcohol β-Feniletílico	2-Feniletanol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-27.0	221	1.02
13	Alcohol difenilmetílico (difenilcarbinol)	Difenilmetanol (Bencidrol)	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CHOH	69.0	298	
19	Alcohol trifenilmetílico (trifenilcarbinol)	Trifenilmetanol	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> COH	162.5		
9	Alcohol cinámico	3-Fenil-2-penten-1-ol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> OH	33.0	275.5	
2		1,2-Etanodiol	CH <sub>2</sub> OHCH <sub>2</sub> OH	-16.0	197.0	1.113
		1,2-Propanodiol	CH <sub>3</sub> CHOHCH <sub>2</sub> OH		187.0	1.040
		1,3-Propanodiol	OHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH		215.0	1.060
		Glicerol	OHCH <sub>2</sub> CHOHCH <sub>2</sub> OH	18.0	290.0	1.261
		Pentaeritritol	C(CH <sub>2</sub> OH) <sub>4</sub>	260.0		

### FENOLES

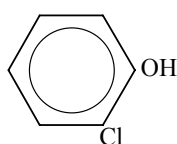
Los fenoles son compuestos de fórmula general **ArOH**, donde **Ar** es el fenilo, fenilo sustituido, o alguno de los otros grupos arilo (por ejemplo, el naftilo) y **OH** es el grupo hidroxilo.

Los fenoles difieren de los alcoholes en que tienen el grupo -OH directamente unido al anillo aromático.

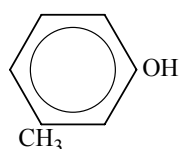
Por lo general, los fenoles se nombran como derivados del miembro más sencillo de la familia, el Fenol. Los metilfenoles reciben el nombre especial de *cresoles*. Ocasionalmente, los fenoles se denominan hidroxicompuestos.



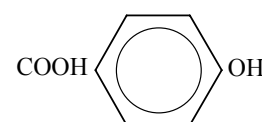
Fenol



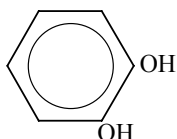
o-Chlorofenol



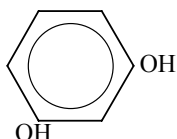
m-Cresol



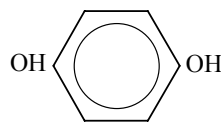
Ácido p-hidroxibenzoico



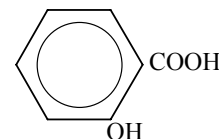
Catecol



Resorcinol



Hidroquinona



Ácido salicílico

Los fenoles y los alcoholes contienen el grupo -OH, por lo que ambas familias se asemejan en cierto grado. Por ejemplo, tanto los fenoles como los alcoholes pueden convertirse en éteres y ésteres. Sin embargo, tanto en la mayoría de sus propiedades como en su preparación, ambos compuestos difieren ampliamente, por lo que merecen clasificarse como familias diferentes.



### Propiedades físicas

- Los fenoles más sencillos son líquidos o sólidos de bajo punto de fusión.
- Tienen puntos de ebullición elevados, debido a que forman puentes de hidrógeno, **Tabla 6.2**.
- El propio fenol tiene cierta solubilidad en agua (9 g por 100 g de agua), probablemente por la formación de puentes de hidrógeno con ella. Los otros fenoles son esencialmente insolubles en su mayoría.
- Son incoloros, salvo que presenten algún grupo capaz de imponerles coloración. Sin embargo, y al igual que las aminas aromáticas, se oxidan con facilidad, por lo que a menudo se encuentran coloreados por la presencia de productos de oxidación, a menos de que estén cuidadosamente purificados.

Nombre	p. f. [°C]	p. eb. [°C]	Solubilidad g/100 g H <sub>2</sub> O
Fenol	41.0	182.0	9.3
o-Cresol	31.0	191.0	2.5
m-Cresol	11.0	201.0	2.6
p-Cresol	35.0	202.0	2.3
o-Fluorofenol	16.0	152.0	
m-Fluorofenol	14.0	178.0	
p-Fluorofenol	48.0	185.0	
o-Clorofenol	9.0	173.0	2.8
m-Clorofenol	33.0	214.0	2.6
p-Clorofenol	43.0	220.0	2.7
o-Bromofenol	5.0	194.0	
m-Bromofenol	33.0	236.0	
p-Bromofenol	64.0	236.0	1.4
o-Yodofenol	43.0		
m-Yodofenol	40.0		
p-Yodofenol	94.0		
o-Aminofenol	174.0		1.7
m-Aminofenol	123.0		2.6
p-Aminofenol	186.0		1.1
o-Nitrofenol	45.0	217.0	0.2
m-Nitrofenol	96.0		1.4
p-Nitrofenol	114.0		1.7
2,4-Dinitrofenol	113.0		0.6
2,4,6-Trinitrofenol (Ácido Pírico)	122.0		1.4
CAMECOL	104.0	246.0	45.0
Resorcinol	110.0	281.0	123.0
Hidroquinona	173.0	286.0	8.0

### Fuente industrial

La mayoría de los fenoles se prepara industrialmente por los mismos métodos que se emplean en el laboratorio. Sin embargo, hay procesos especiales para obtener algunos de estos compuestos a escala comercial, incluyendo al más importante de ellos, el fenol. Por la cantidad en que se produce, el fenol ocupa uno de los lugares más altos en la lista de compuestos aromáticos sintéticos; se utiliza principalmente en la manufactura de polímeros fenol-formaldehído.

Del alquitrán de hulla se obtiene cierta cantidad de Fenol y también de cresoles. La cantidad más importante, sin embargo, es sintética. Uno de los procesos de síntesis empleados es la fusión del Bencenosulfonato de sodio con álcali; otro es el proceso de la Dow, en el que se hace reaccionar Clorobenceno con hidróxido de sodio acuoso a una temperatura de unos 360 °C.

Sin embargo, en la actualidad casi todo el Fenol se fabrica mediante un proceso más moderno que comienza con *Cumeno* (Isopropilbenceno), que se convierte en Hidroperóxido de Cumeno por oxidación con aire.

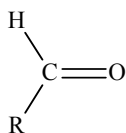
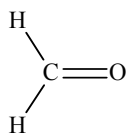
## ALDEHÍDOS Y CETONAS

### ALDEHÍDOS

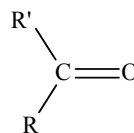
#### Estructura

Los aldehídos son sustancias de fórmula general **RCHO**.

En el aldehído HCHO, R es H.

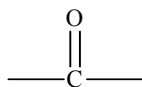


Aldehidos



Cetona

Los aldehídos y las cetonas contienen el *grupo carbonilo*:



y a menudo se denominan colectivamente *compuestos carbonílicos*. El grupo carbonilo es el que determina en gran medida la química de los aldehídos y de las cetonas.

No es de sorprender que los aldehídos y las cetonas se asemejen en la mayoría de sus propiedades. Sin embargo, el grupo carbonílico de los aldehídos contiene, además, un hidrógeno, mientras el de las cetonas tiene dos grupos orgánicos. Esta diferencia estructural afecta a sus propiedades de dos formas:

- 1) Los aldehídos se oxidan con facilidad, las cetonas con dificultad.
- 2) Los aldehídos suelen ser más reactivos que las cetonas en adiciones nucleofílicas, reacciones estas últimas, características de compuestos carbonílicos.

**Nomenclatura de aldehídos**

*Nomenclatura común*

Los nombres comunes de los aldehídos se derivan de los alcanos correspondientes. Primero se agrega a la raíz del nombre del alcano la terminación *aldehído*. Para aldehídos con cadenas ramificadas se indica el punto de unión del sustituyente con las letras griegas  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -, etc. El carbono  $\alpha$  es el que tiene el grupo  $-\text{CHO}$ .

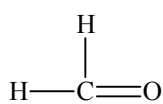


*Nomenclatura de la IUPAC*

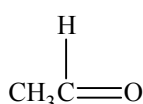
1. La cadena más larga que contiene el grupo  $-\text{CHO}$  se considera como estructura matriz y recibe su nombre de reemplazar la terminación **o** del alcano por **al**.
2. La posición de un sustituyente se indica por un número, manteniéndose siempre el carbono carbonílico como C-1.
3. Se observa que el C-2 del nombre de la IUPAC corresponde al  $\alpha$  del nombre común.



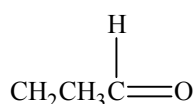
Ejemplos:



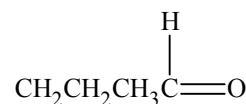
**Formaldehído**  
Metanal



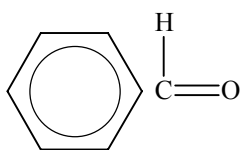
**Acetaldehído**  
Etanal



**Propionaldehído**  
Propanal



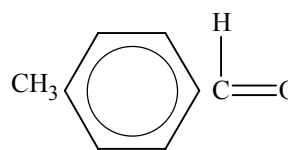
**n-Butiraldehído**  
Butanal



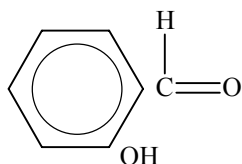
**Benzaldehído**



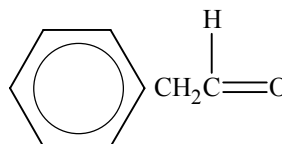
**p-Nitrobenzaldehído**



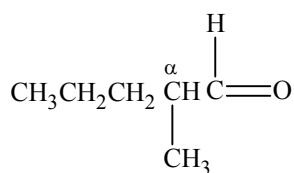
**p-Toluenaldehído**



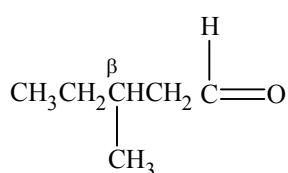
**Salicilaldehído**  
(o-Hidroxibenzaldehído)



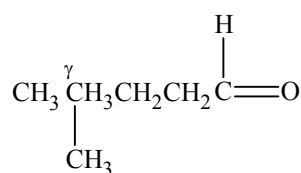
**Fenilacetaldehído**  
(Feniletanal)



$\alpha$ -Metilvaleraldehído  
2-Metilpentanal



$\beta$ -Metilvaleraldehído  
3-Metilpentanal



$\gamma$ -Metilvaleraldehído  
4-Metilpentanal

## CETONAS

Las cetonas son compuestos de fórmula general **RCOR'** donde **R** y **R'** pueden ser alifáticos o aromáticos.

### Nomenclatura de cetonas

#### Nomenclatura común

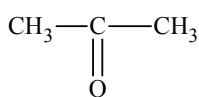
La cetona alifática más sencilla tiene el nombre común de Acetona.

Para la mayoría de las demás cetonas alifáticas se nombran los dos grupos ligados al carbono carbonílico y se añade la palabra *cetona*.

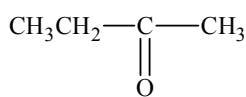
Una cetona con el grupo carbonílico enlazado con un anillo bencénico se denomina *fenona*.

#### Nomenclatura de la IUPAC

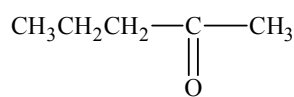
- De acuerdo con el sistema de la IUPAC, la cadena más larga que contiene el carbonilo se considera la estructura matriz, y recibe su nombre al reemplazar la terminación **o** del alcano correspondiente por **ona**.
- Las posiciones de los diversos grupos se indican con números, recibiendo el carbono carbonílico el más bajo posible.



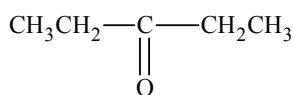
Acetona  
Propanona



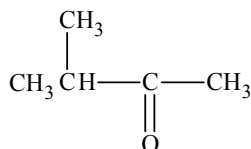
Etil metil cetona  
Butanona



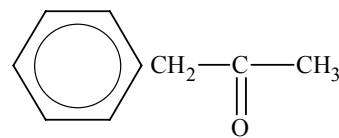
Metil n-propil cetona  
2-Pentanona



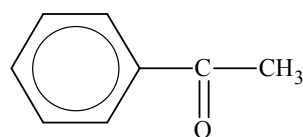
Dietil cetona  
3-Pentanona



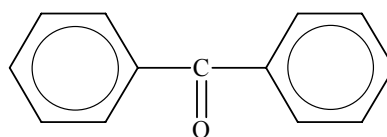
Isopropil metil cetona  
2-Metil-2-butanona



Bencil metil cetona  
1-Fenil-2-propanona



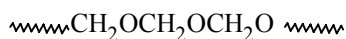
Acetofenona



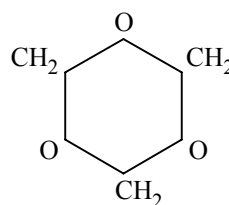
Benzofenona

**Propiedades físicas de aldehídos y cetonas**

- El grupo carbonílico polarizado convierte a los aldehídos y a las cetonas en sustancias polares, por lo que tienen puntos de ebullición más elevados que los compuestos no polares de masa molecular comparable.
- Por sí mismas, estas moléculas no son capaces de unirse intermolecularmente por puentes de hidrógeno, debido a que sólo poseen hidrógeno unido a carbono.
- Como consecuencia de lo anterior, sus puntos de ebullición son inferiores a los de alcoholes y ácidos carboxílicos comparables.
- Los aldehídos y las cetonas inferiores son solubles en agua, probablemente por los puentes de hidrógeno que pueden establecerse entre las moléculas del disolvente y las del soluto. La solubilidad límite se alcanza alrededor de unos cinco carbonos. Los aldehídos y las cetonas son solubles en los disolventes orgánicos usuales.
- El Formaldehído es un gas (p.e.  $-21\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Por este motivo se utiliza como solución acuosa (formalina), en forma de uno de sus polímeros sólidos: Paraformaldehído,  $(\text{CH}_2\text{O})_n$ , o Trioxano  $(\text{CH}_2\text{O})_3$ . Cuando se necesita formaldehído seco, se obtiene calentando Paraformaldehído o Trioxano. Vea la **Tabla 6.3**.



Paraformaldehído



Trioxano

**Tabla 6.3 ALDEHÍDOS ALIFÁTICOS.**

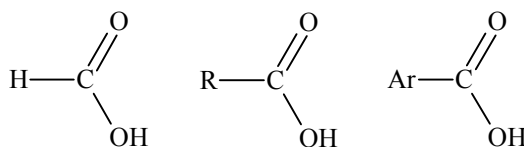
Nombre	p. f. [ $^{\circ}\text{C}$ ]	p. eb. [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Solubilidad g/100 g $\text{H}_2\text{O}$
Formaldehído	-92.0	-21.0	Muy Sol.
Acetaldehído	-121.0	20.0	$\infty$
Propionaldehído	-81.0	49.0	16.0
n-Butiraldehído	-99.0	76.0	7.0
n-Valeraldehído	-91.0	103.0	Lig. Sol.
Caproaldehído		131.0	Lig. Sol.
Heptaldehído	-42.0	155.0	0.1
Fenilacetaldéhído		194.0	Lig. Sol.
ALDEHÍDOS AROMÁTICOS			
Benzaldehído	-26.0	178.0	0.3
o-Tolualdehído		196.0	
m-Tolualdehído		199.0	
p-Tolualdehído		205.0	
Salicilaldehído			
o-Hidroxibenzaldehído	2.0	197.0	1.7
p-Hidroxibenzaldehído	116.0		1.4
Anisaldehído	3.0	248.0	0.2
Vanilina	82.0	285.0	1.0
Piperonal	37.0	263.0	0.2

Nombre	p. f. [°C]	p. eb. [°C]	Solubilidad g/100 g H <sub>2</sub> O
<b>CETONAS</b>			
2-Propanona o Acetona	-94.0	56.0	∞
Etilmetilcetona	-86.0	80.0	26.0
2-Pentanona	-78.0	102.0	6.3
3-Pentanona	-41.0	101.0	5.0
2-Hexanona	-35.0	150.0	2.0
3-Hexanona		124.0	Lig. Sol.
Isobutil metil cetona	-85.0	119.0	1.9
Acetofenona	21.0	202.0	
Propiofenona	21.0	218.0	
n-Butirofenona	11.0	232.0	
Benzofenona	48.0	306.0	

## ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

### Estructura

De los compuestos orgánicos que muestran acidez apreciable, los ácidos carboxílicos son los mas importantes. Estas sustancias contienen el grupo polar carboxilo, -COOH, unido a un hidrógeno (HCOOH), a un grupo alquilo (RCOOH) o a un arilo (ArCOOH).



Por ejemplo:

HCOOH  
Ácido fórmico  
Ácido metanoico

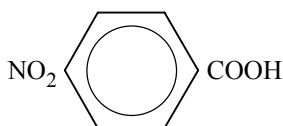
CH<sub>3</sub>COOH  
Ácido acético  
Ácido etanoico

CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>COOH  
Ácido Láurico  
Ácido dodecanoico

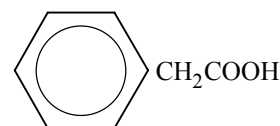
CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>) CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>COOH  
Ácido oleico  
Ácido cis-9-octadecenoico



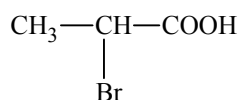
Ácido benzoico



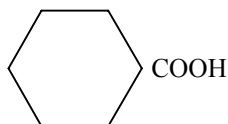
Ácido p-nitrobenzoico



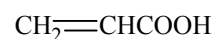
Ácido fenilacético



Ácido α-bromopropiónico  
Ácido 2-bromopropoico



Ácido ciclohexanoico  
(Ácido ciclohexanocarboxílico)



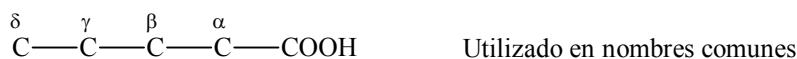
Ácido acrílico  
Ácido propenoico

Trátase de un grupo alifático o aromático, saturado o no, sustituido o no, las propiedades del grupo carboxilo son esencialmente las mismas.

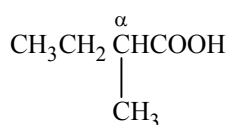
Nomenclatura de ácidos carboxílicos

Nomenclatura común

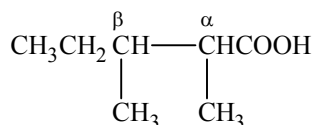
- Los ácidos carboxílicos alifáticos tienen nombres comunes que se refieren más a su origen que a sus estructuras químicas. Los nombres comunes de los ácidos más importantes se indican en la **Tabla 6.4**. El Ácido fórmico, por ejemplo, causa el ardor que produce la picadura de hormiga (del latín: *formica*, “hormiga”); el Ácido butírico confiere a la mantequilla rancia su olor típico (del latín: *butyrum*, “mantequilla”); y los ácidos caproico, caprílico y cáprico se encuentran en la grasa de la cabra (del latín: *caper*, “cabra”).
- Los ácidos de cadena ramificada y los sustituidos se nombran como derivados de los ácidos de cadena recta. Para indicar la posición de unión, se utilizan letras griegas:  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -, etc.; el carbono  $\alpha$  es el que está unido al grupo carboxílico.



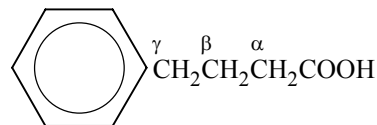
Por ejemplo:



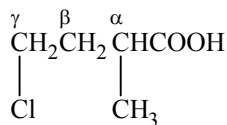
Ácido  $\alpha$ -metilbutírico



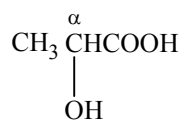
Ácido  $\alpha$ - $\beta$ -dimetilvaleriánico



Ácido  $\gamma$ -fenilbutírico

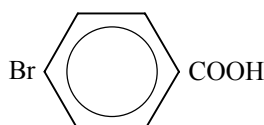


Ácido  $\gamma$ -cloro- $\alpha$ -metilbutírico

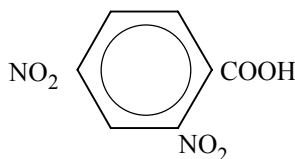


Ácido  $\alpha$ -hidroxipropiónico  
Ácido láctico

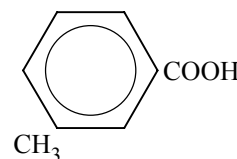
- Por lo general, se considera como ácido matriz el de cadena carbonada más larga, aunque algunos compuestos se nombran como derivado del ácido acético.
- Los ácidos aromáticos,  $\text{ArCOOH}$ , se consideran por lo común como derivados del ácido benzoico,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ . Los ácidos metilbenzoicos reciben los nombres especiales de *ácidos toluicos*.



Ácido p-bromobenzoico



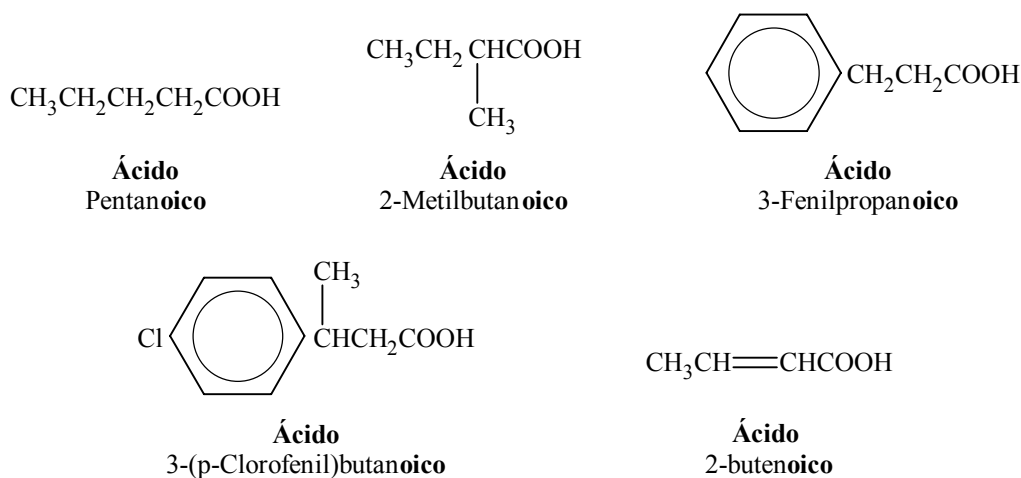
Ácido 2,4-dinitrobenzoico



Ácido m-toluico

*Nomenclatura de la IUPAC*

1. La cadena más larga que contiene el grupo carboxilo se considera como estructura matriz, y se nombra reemplazando la **o** final del alcano correspondiente por la terminación **oico**, y se antepone la palabra **ácido**. Por ejemplo:



2. La posición de un sustituyente se indica de la manera usual, mediante un número. Debemos observar que el carbono carbonílico siempre se considera C-1, por lo que C-2 corresponde al alfa de los nombres comunes, C-3 a beta, y así sucesivamente.

**Nota:** no se mezclan letras griegas con los nombres de la IUPAC, o números arábigos con los nombres comunes.



3. El nombre de una sal de un ácido carboxílico se compone del nombre del ácido cambiándole la terminación **ico** por **ato de**, seguido por el catión (sodio, potasio, amonio, etc.). Por ejemplo:

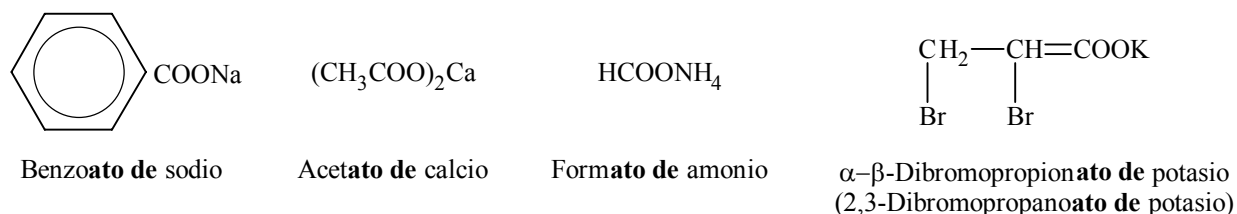




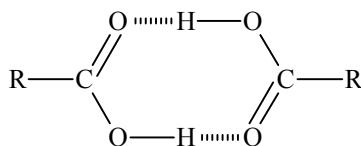
Tabla 6.4 ÁCIDOS CARBOXILICOS.

Nombre común	Fórmula	p. f. [°C]	p. eb. [°C]	Solubilidad g/100 g H <sub>2</sub> O
Fórmico	HCOOH	8.0	100.5	
Acético	CH <sub>3</sub> COOH	16.6	118.0	
Propiónico	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	-22.0	141.0	
Butírico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	-6.0	164.0	
Valerianico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	-34.0	187.0	3.7
Caproico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	-3.0	205.0	1.0
Caprílico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH	16.0	239.0	0.7
Caprílico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH	31.0	269.0	0.2
Láurico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOH	44.0	225.0	
Mirístico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> COOH	54.0	251.0	
Palmitico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH	63.0	269.0	
Estearico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH	70.0	287.0	
Oleico	cis-9-Octadecenoico	16.0	233.0	
Linoleico	cis,cis-9,12-Octadecadienoico	-5.0	230.0	
Linolénico	cis,cis,cis-9,12-15-Octadecatrienoico	-11.0	232.0	
Ciclohexanocarboxílico	ciclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> COOH	31.0	233.0	0.20
Fenilacético	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> COOH	77.0	266.0	1.66
Benzoico	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	122.0	250.0	0.34
o-Toluico	o-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	106.0	259.0	0.12
m-Toluico	m-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	112.0	263.0	0.10
p-Toluico	p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	180.0	275.0	0.03
o-Clorobenzoico	p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	242.0		0.009
m-Clorobenzoico	p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	242.0		0.009
p-Clorobenzoico	p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	242.0		0.009
o-Bromobenzoico	o-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	148.0		0.18
m-Bromobenzoico	m-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	156.0		0.04
p-Bromobenzoico	p-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	254.0		0.006
o-Nitrobenzoico	o-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	147.0		0.75
m-Nitrobenzoico	m-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	141.0		0.34
p-Nitrobenzoico	p-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	242.0		0.03
Ftálico	o-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOH) <sub>2</sub>	231.0		0.70
Isoftálico	m-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOH) <sub>2</sub>	348.0		0.01
Tereftálico	p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOH) <sub>2</sub>	300.0 <sub>subl</sub>		0.002
Salicílico	o-HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	159.0		0.22
p-Hidroxibenzoico	m-HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	213.0		0.65
Antranílico	o-H <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	146.0		0.52
m-Aminobenzoico	m-H <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	179.0		0.77
p-Aminobenzoico	p-H <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	187.0		0.3
o-Metoxibenzoico	o-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	101.0		0.5
m-Metoxibenzoico	m-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	110.0		
p-Metoxibenzoico (Anisico)	p-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	184.0		0.04

### Propiedades físicas

- Sus estructuras hacen suponer que los ácidos carboxílicos son moléculas polares, y que al igual que los alcoholes pueden formar puentes de hidrógeno entre sí y con otros tipos de moléculas. Por consiguiente, los ácidos carboxílicos se comportan de forma similar a los alcoholes en cuanto a sus solubilidades: los primeros son miscibles con agua, el ácido de cinco carbonos es parcialmente soluble y los superiores son virtualmente insolubles. No cabe duda de que la solubilidad en agua se debe a los puentes de hidrógeno entre el ácido carboxílico y el agua. El ácido aromático más simple, el benzoico, contiene demasiados átomos de carbono como para tener una solubilidad apreciable en agua.
- Los ácidos carboxílicos son solubles en disolventes orgánicos menos polares, como éter, alcohol, Benceno, etc.

- En la **Tabla 6.4** se observa que los ácidos carboxílicos hierven a temperaturas aún más elevadas que los alcoholes. El Ácido propiónico (p.e. 141 °C), por ejemplo, hierve a unos 20 °C más que el alcohol de masa molecular comparable, el n-butílico (p.e. 118 °C). Estos puntos de ebullición tan elevados se deben a que un par de moléculas del ácido carboxílico se mantienen unidas no por un puente de hidrógeno, sino por dos:



- Los olores de los ácidos alifáticos inferiores progresan desde los fuertes e irritantes del fórmico y acético, hasta los abiertamente desagradables del butírico, valeriánico y caproico. Los ácidos superiores tienen muy poco olor debido a sus bajas volatilidades.

### Fuente industrial

El Ácido acético, el más importante de todos los ácidos carboxílicos, se prepara principalmente por la oxidación catalítica con aire de diversos hidrocarburos o de acetaldehído. Un método moderno implica la reacción entre Metanol y monóxido de carbono en presencia de un catalizador de yodo-rodio.

También se produce una cantidad importante de ácido acético en forma de una solución acuosa diluida, conocida como vinagre; este ácido también se prepara por oxidación con aire: el compuesto que se oxida es el Alcohol etílico, y los catalizadores son enzimas de bacterias (del género *acetobacter*).

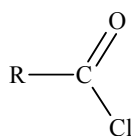
Las fuentes de ácidos carboxílicos alifáticos más importantes son las grasas animales y vegetales, de las que pueden obtenerse ácidos carboxílicos de cadena recta con un número par de carbonos, con una pureza superior al 90 %; el número de átomos de carbono va de seis hasta dieciocho. Estos ácidos pueden convertirse en los alcoholes correspondientes.

Los ácidos carboxílicos aromáticos más importantes, el benzoico y los ftálicos, se preparan a escala industrial por una reacción conocida: la oxidación de alquilbencenos. El Tolueno y los xilenos necesarios se obtienen del petróleo por reformación catalítica de hidrocarburos alifáticos. Cantidades mucho menores de estos arenos se aíslan directamente del alquitrán de hulla. Otro precursor del ácido ftálico (el isómero orto) es el hidrocarburo aromático Naftaleno, que también se encuentra en el alquitrán de hulla. Se utilizan agentes oxidantes baratos como cloro e incluso aire (en presencia de catalizadores).

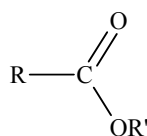
## DERIVADOS FUNCIONALES DE LOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

## Estructuras

Estrechamente relacionadas con los ácido carboxílicos y entre sí hay varias familias químicas conocidas como *derivados funcionales de los ácidos carboxílicos*: los cloruros de ácido, anhídridos, amidas y ésteres. Los derivados son compuestos en los que el  $-OH$  de un grupo carboxilo se reemplaza por  $-Cl$ ,  $-OOCR$ ,  $-NH_2$  o  $-OR$ .



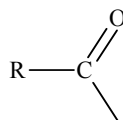
Cloruro de ácido



Ester

R, Puede ser Alquilo o Arilo

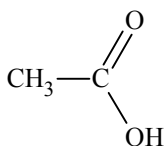
Todos ellos contienen el *grupo acilo*:



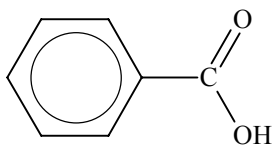
Al igual que el ácido con que se relaciona, el derivado puede ser alifático o aromático, sustituido o no. Cualquiera que sea la estructura del resto de la molécula se conservan esencialmente las propiedades del grupo funcional.

## Nomenclatura

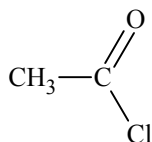
Los nombres de los derivados de ácidos se deducen en forma sencilla del nombre común o del nombre de la IUPAC del ácido carboxílico correspondiente. Por ejemplo:



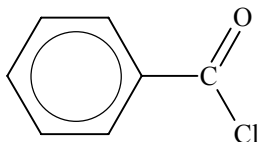
Ácido acético  
Ácido etanoico



Ácido benzoico

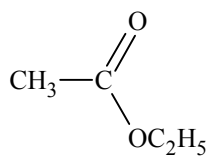


Cloruro de acetilo  
Cloruro de etanoilo

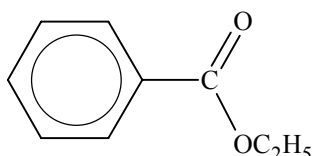


Cloruro de benzoilo

**Cambio:**  
ácido -ico por cloruro de -ilo



Acetato de etilo  
Etaonato de etilo

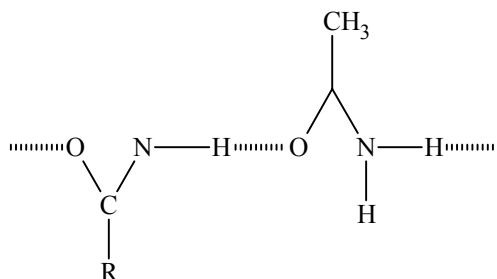


Benzoato de etilo

**Cambio:**  
ácido -ico por -ato, seguido  
del nombre del radical  
alquilo

### Propiedades físicas

- La presencia del grupo carbonilo confiere polaridad a los derivados de ácidos. Los cloruros y anhídridos de ácidos, **Tabla 6.5** y los ésteres, **Tabla 6.6**, tienen puntos de ebullición aproximadamente iguales que los aldehídos y las cetonas de masa molecular comparable.
- Las amidas, **Tabla 6.5**, tienen puntos de ebullición bastante elevados, debido a su capacidad para establecer puentes de hidrógeno bastante firmes.



- La solubilidad límite en agua es de tres a cinco carbonos para ésteres, y de cinco a seis para amidas. Los derivados de ácidos son solubles en los disolventes orgánicos usuales.
- Los ésteres más volátiles tienen olores agradables y muy característicos, por lo que suelen emplearse en la preparación de perfumes y condimentos artificiales. Los cloruros de ácido tienen olores fuertes e irritantes, debido en parte a su rápida hidrólisis para dar HCl y ácidos carboxílicos.

**Tabla 6.5 CLORUROS DE ÁCIDOS.**

Nombre	p. f. [°C]	p. eb. [°C]
Cloruro de acetilo	-112.0	51.0
Cloruro de propionilo	-94.0	80.0
Cloruro de n-butililo	-89.0	102.0
Cloruro de n-valerilo	-110.0	128.0
Cloruro de estearoilo	23.0	215.0
Cloruro de benzoilo	-1.0	197.0
Cloruro de p-nitrobenzoilo	72.0	154.0
Cloruro de 3,5-dinitrobenzoilo	74.0	196.0

<b>Nombre</b>	<b>p. f. [°C]</b>	<b>p. eb. [°C]</b>
Acetato de metilo	-98.0	57.5
Acetato de etilo	-84.0	77.0
Acetato de n-propilo	-92.0	102.0
Acetato de n-butilo	-77.0	126.0
Acetato de n-pentilo		148.0
Acetato de isopentilo	-78.0	142.0
Acetato de bencilo	-51.0	214.0
Acetato de fenilo		196.0

**ELEMENTOS DE REFINACIÓN****GENERALIDADES**

Los seis capítulos anteriores son la base para entender los procesos a los que se somete el petróleo crudo, -capítulos 7 y 8-. En el **Apéndice 1** se describe de forma breve el proceso por los cuales el petróleo crudo se conduce del pozo a los puntos de venta (Refinación o a Petroquímica) ya que éste no se envía directamente sin antes pasar por las estaciones de recolección o baterías de separación y deshidratadores.

Es conveniente distinguir entre la composición de los productos del petróleo crudo en estado natural y de los productos acabados que resultan de operaciones de tratamiento (conversión), tales como el craqueo (cracking) térmico y catalítico, reformación (reforming), hidrodesulfuración (HDS), alquilación, isomerización y polimerización. Estos últimos contienen compuestos que no existen en el petróleo crudo original o están presentes en cantidades insignificantes. Se ha estimado que el 60 % de una gasolina contiene moléculas que no se encuentran en el crudo de origen.

La consistencia de los crudos es variable (desde acuosos hasta sólidos con aspecto de alquitrán), y también lo es su color (desde transparente a negro). Un crudo “medio” contiene en masa alrededor de 84 % de carbono, 14 % de hidrógeno, de 1 a 3 % de azufre y menos de 1 % de nitrógeno, oxígeno, metales y sales. Esta constancia se explica por la variación en las proporciones de cada serie de hidrocarburos, que no tiene un efecto profundo en la composición total. La relación de carbono a hidrógeno aumenta ligeramente desde fracciones de menor a mayor masa molecular; esto es atribuible a un aumento de aromáticos polinucleares y parafinas policíclicas en estas fracciones de alto punto de ebullición.

El petróleo crudo se compone de hidrocarburos junto con pequeñas cantidades de compuestos orgánicos de azufre, oxígeno y nitrógeno y proporciones menores de compuestos que contienen constituyentes metálicos, particularmente vanadio, níquel, hierro y cobre. Los constituyentes que no son hidrocarburos se concentran en las porciones de alta temperatura de ebullición del crudo.

La industria estadounidense del petróleo, a través del American Petroleum Institute (A.P.I.), ha dirigido y supervisado varios proyectos de investigación para averiguar la composición del crudo. Éstos incluyen proyectos relacionados con los hidrocarburos, el azufre y el nitrógeno del crudo. Los progresos en la determinación de la composición dependen, en parte, del desarrollo

de procesos físicos de fraccionado y del avance y puesta en marcha de nuevos métodos de espectrografía de reconocimiento.

Para la destilación, se han dispuesto columnas hasta con 200 platos teóricos de fraccionamiento, en las que es posible producir una separación casi completa de cualesquiera hidrocarburos que hiervan con una diferencia de 1.5 a 2.0 °C. Se han desarrollado procedimientos mejorados para la destilación azeotrópica (mezclas de dos o más líquidos que destilan con un punto de ebullición constante, que es diferente de sus puntos de ebullición respectivos por separado), de éstos, uno se basa en el uso de productos químicos perfluorados, alternativamente con compuestos orgánicos polares que contienen grupos hidroxilo, carboxilo, cetona, nitrilo, o similares formadores de azeótropos, y es particularmente efectivo para separar las parafinas ramificadas de las cicloparafinas, una de las separaciones más difíciles encontradas en el análisis de las fracciones del crudo.

Se han desarrollado métodos de adsorción para separar cuantitativamente los hidrocarburos aromáticos de los parafínicos y cicloparafínicos; los mismos procedimientos descomponen las mezclas de aromáticos en porciones mono, di y trinucleares. En ciertos casos puede emplearse la adsorción para separar isómeros, en particular isómeros aromáticos.

Una adaptación del método de cromatografía de partición que emplea ciertos productos químicos fluorados como fase móvil, es también efectiva para separar las parafinas (particularmente las ramificadas) de las cicloparafinas.

A pesar de estos notables avances en técnicas de separación y en métodos espectroscópicos, la determinación de los componentes hidrocarbonados individuales constituye todavía un gran problema y para facilitar, se han establecido varias formas de clasificar el petróleo crudo.

**CLASIFICACIÓN DEL PETRÓLEO CRUDO**

El petróleo crudo procedente de diferentes depósitos e incluso de distintos pozos de un mismo yacimiento se diferencian unos de otros por sus propiedades físicas y químicas. Las propiedades del crudo determinan la orientación de su refinado e influyen de una manera decisiva en la calidad de los productos obtenidos a partir de éste. Existen las más diversas clasificaciones químicas, industriales y comerciales del petróleo crudo. Por ejemplo.

**Tabla 7.1 VARIEDADES DEL PETRÓLEO CRUDO MEXICANO PARA EXPORTACIÓN.**

<b>Petróleo crudo</b>	<b>% S (m/m)</b>	<b>°API</b>
Pesado o Maya	3.3	22.0
Ligero o Istmo	1.3	33.6
Superligero u Olmeca	0.8	39.3

Otra clasificación es por su densidad y se subdivide en:

Densidad (g/mL)	Tipo de petróleo	API
< 0.83	Superligero	> 39.0
0.83-0.87	Ligero	31.1-39.0
0.87-0.92	Mediano	22.3-31.1
0.92-1.00	Pesado	10.0-22.3
> 1.00	Extrapesado	> 10.0

Dada la importancia de la temperatura y la presión en el proceso de refino, los crudos se clasifican además por su viscosidad y punto de fluidez, e intervalo de destilación. También se tienen en cuenta otras características físicas y químicas, como el color y el contenido de carbono residual.

### Clasificación Química

La clasificación química del petróleo crudo se relaciona con la estructura molecular de las moléculas presentes. Las moléculas más pequeñas, 6 átomos de carbono o menos, son predominantemente parafinas, de modo que la clasificación generalmente se basa en el análisis del petróleo crudo después de que la mayoría de las moléculas ligeras se han retirado.

Términos tales como parafínico, nafténico, nafténico-aromático, y aromático-asfáltico se utilizan en varios métodos de clasificación que se han propuesto. Estos términos obviamente relacionan la estructura molecular de las especies químicas predominantes en el crudo. Sin embargo, tal clasificación es difícil de realizar, debido a que las moléculas grandes consisten de aromáticos condensados y naftenos cíclicos con cadenas parafínicas laterales. La estructura química es mucho más difícil de medir que las propiedades físicas.

### Correlación de propiedades físicas y químicas para clasificación del petróleo crudo

El estudio en especificaciones de productos del petróleo ha mostrado que ciertas características físicas están directamente relacionadas con la estructura molecular. Es así que se realizan mediciones de varias propiedades físicas y químicas. Con el uso de diagramas o de ecuaciones, se estima su clasificación como parafínico, nafténico, aromático o mixto, de acuerdo con la proporción predominante de moléculas de hidrocarburos similares. En los crudos de base mixta se tienen cantidades variables de cada tipo de hidrocarburo. Unas pruebas útiles en la clasificación son: contenido de carbón e hidrógeno, densidad relativa  $d_4^{20}$ , viscosidad, índice de refracción, punto de fluidez, punto de anilina, índice de cetano, constante de viscosidad-densidad, temperatura de ebullición, °API. El conocimiento de todas o parte de estas pruebas permite llegar a una idea bastante aproximada de la naturaleza química del crudo. Por ejemplo:



- I. El petróleo crudo con alto contenido de carbono, bajo contenido de hidrógeno y baja densidad API suele ser rico en aromáticos, mientras que un bajo contenido de carbono, alto contenido de hidrógeno y alta densidad API indica que el petróleo crudo es, por lo general, rico en parafinas.
- II. El petróleo crudo que contiene una cantidad apreciable de sulfuro de hidrógeno u otros compuestos de azufre reactivos se denominan “amargos”; si el contenido de azufre es menor, se le llama “dulce”. Algunas excepciones a esta regla es el crudo “West Texas” (que siempre se considera “amargo” independientemente de su contenido de H<sub>2</sub>S) y el crudo árabe altamente sulfurado (que no se considera “amargo” porque sus compuestos de azufre son poco reactivos), vea la **Tabla 7.3**.
- III. El índice de refracción (n), la densidad relativa (d) a 20 °C, y punto de anilina (PA), permite obtener la correlación de:

$$\begin{aligned} \% C_{\text{Aromáticos}} &= (1039.4 \times n) - (470.4 \times d) - (0.315 \times PA) - 1094.3 \\ \% C_{\text{Naftenos}} &= -(1573.3 \times n) + (840.15 \times d) - (0.4619 \times PA) + 1662.2 \\ \% C_{\text{Parafinas}} &= 100 - (\% C_{\text{Aromáticos}} + \% C_{\text{Naftenos}}) \end{aligned}$$

- IV. Otro método de clasificación mide la densidad de varias fracciones separadas por destilación e intenta relacionar la estructura química y la densidad relativa. Por ejemplo, una clasificación propuesta por la US Bureau of Mines considera la densidad relativa de la fracción destilada a presión atmosférica en el intervalo de 250 a 275 °C (fracción característica de la parte ligera del crudo) y la densidad relativa de la fracción destilada a una presión de 5.3 kPa dentro de los límites de 275 a 300 °C (fracción característica de la parte pesada del crudo). Una vez obtenida la densidad de estas dos fracciones se comparan los resultados con los datos de la **Tabla 7.3**, posteriormente con las densidades de las fracciones se determina, utilizando la **Tabla 7.4**, a cuál de las siete clases debe referirse. Vea la **Tabla 7.4**.

Tabla 7.3 NORMAS PARA LA CLASIFICACIÓN DE LOS CRUDOS PROPUESTA POR LA US BUREAU OF MINES.			
Fracciones	Densidad relativa de las fracciones del petróleo crudo		
	Base parafínica	Base intermedia	Base nafténica
<b>Ligera</b>			
A presión atmosférica de 250 a 275 °C	< 0.8251	0.8251 a 0.8597	> 0.8597
<b>Pesada</b>			
A presión de 5.3 KPa de 250 a 275 °C	< 0.8762	0.8762 a 0.9334	> 0.9334

**Tabla 7.4 CLASIFICACIÓN QUÍMICA DE LOS CRUDOS PROPUESTA POR LA US OF MINES.**

No.	Base (clase) de crudo	Base de la fracción ligera	Base de la fracción pesada
1	Parafínica	Parafínica	Parafínica
2	Parafínica-intermedia	Parafínica	Intermedia
3	Intermedia-parafínica	Intermedia	Parafínica
4	Intermedia	Intermedia	Intermedia
5	Intermedia-nafténica	Intermedia	Nafténica
6	Nafténica-intermedia	Nafténica	Intermedia
7	Nafténica	Nafténica	Nafténica

El defecto de esta clasificación reside en el carácter algo convencional de los límites de densidades.

- V. Se puede clasificar el petróleo crudo mediante el factor  $K_{UOP}$ , de la Universal Oil Products (UOP), que se calcula utilizando la Temperatura (T) de ebullición en grados de Rankine, y la densidad relativa ( $\gamma$  a 60 °F)

$$K_{UOP} = \frac{\sqrt[3]{T \text{ } ^\circ R}}{\gamma_{60/60}}$$

- VI. Algunos petróleos se utilizan como referencia, ejemplos se dan en la **Tabla 7.5.**

**TABLA 7.5 CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES DE VARIOS PETRÓLEOS CRUDOS.**

Origen y denominación del Crudo	Parafinas [% Vol]	Aromáticos [% Vol]	Naftenos [% Vol]	Azufre [% Peso]	°API	Índice de Octano
Nigerian Light	37	9	54	0.2	36	60
Saudi Light	63	19	18	2.0	34	40
Saudi Heavy	60	15	25	2.1	28	35
Venezuela Heavy	35	12	53	2.3	30	60
Venezuela Light	52	14	34	1.5	24	50
USA Midcontinental Sweet	-	-	-	0.4	40	-
USA West Texas South	46	22	32	1.9	32	55
North Sea Brent	50	16	34	0.4	37	50
México	5-12	-	-	0.8-3.3	45-12	-

### Hidrocarburos componentes del petróleo crudo

#### ➤ Parafinas

Son moléculas de hidrocarburos de cadena saturada parafínica (alifáticos), y tienen como fórmula  $C_nH_{2n+2}$ . Pueden ser cadenas rectas (normales) o ramificadas (isómeros) de átomos de carbono. Las moléculas de parafina de cadena normal, más ligeras, se encuentran en los gases y en las ceras parafínicas. Las parafinas de cadena ramificada suelen encontrarse en fracciones pesadas del crudo.

#### ➤ Aromáticos

Compuestos de hidrocarburos de anillo insaturado (cíclicos). El naftaleno y sus derivados son compuestos aromáticos de doble anillo fusionado. Los aromáticos más complejos, los

polinucleares (tres o más anillos aromáticos fusionados), se encuentran en fracciones pesadas del crudo.

➤ **Naftenos**

Son hidrocarburos de anillo saturado (cíclicos), de fórmula  $C_nH_{2n}$ , que se encuentran en todas las fracciones del crudo excepto en las más ligeras. Predominan los naftenos de un solo anillo con 5 y 6 átomos de carbono, encontrándose nafténos de dos anillos (parafinas di cíclicas) en los componentes más pesados de la nafta.

**Componentes del petróleo crudo que no son hidrocarburos**

➤ **Azufre y sus compuestos**

El azufre está presente en el gas natural y el petróleo crudo en forma de sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ), formando compuestos (tioles o mercaptanos, sulfuros, polisulfuros, etc.) o como azufre elemental. Cada gas y cada crudo tienen distintos tipos y cantidades de compuestos de azufre pero, por lo general, la proporción, estabilidad y complejidad de los compuestos son mayores en las fracciones pesadas del crudo.

Los mercaptanos tienen olores característicos, detectables incluso a bajas concentraciones. Se encuentran en el gas, en el petróleo crudo y en los destilados. Los más comunes son los metilmercaptanos y los etilmercaptanos. Los mercaptanos se añaden con frecuencia al gas comercial (GLP) para odorizarlo con miras a la detección de fugas.

Se considera generalmente que un alto contenido de azufre es perjudicial en la mayoría de los productos petrolíferos, y la separación de los compuestos de azufre o su conversión en tipos menos perjudiciales constituye una parte costosa e importante en la Refinería. La presencia de compuestos de azufre en la gasolina provoca corrosión en partes del motor, esencialmente en las condiciones del invierno, cuando el agua que contiene dióxido de azufre de la combustión puede acumularse en el cárter. Por otra parte, los mercaptanos disueltos en los hidrocarburos son directamente corrosivos frente al cobre y al latón en presencia de aire. Los mercaptanos afectan también desfavorablemente a la susceptibilidad al plomo y a la estabilidad del color. Asimismo, los compuestos de azufre impactan en la ecología.

La mayor parte del sulfuro de hidrógeno se desprende durante un periodo determinado de la destilación, a temperaturas del petróleo entre los 165 y 205 °C. Algunos crudos (Irán, Irak, Texas Occidental) de contenido en azufre entre 1 y 2 % están acompañados por gas rico en sulfuro de hidrógeno, y en el gas natural de muchos campos petrolíferos existen grandes cantidades del mismo. Existe riesgo de exposición a niveles tóxicos de  $H_2S$  cuando se realizan trabajos de perforación, producción, transporte y procesado de petróleo y de gas natural.

### ➤ **Compuestos de oxígeno**

Los productos resinosos y asfálticos que pueden separarse de los residuos y de las fracciones de más alto punto de ebullición, tienen contenidos de oxígeno hasta del 8 % en masa y quizás más altos en ocasiones. Estos compuestos de alta masa molar contienen la mayor parte del oxígeno del crudo, y se ha comprobado que contienen ácidos carboxílicos y fenoles. Los primeros ácidos que se obtuvieron eran derivados de los naftenos, y se denominaron “ácidos nafténicos”. Es sorprendente la gran cantidad de ácidos nafténicos estudiados, pero debe tenerse presente que todavía no se han examinado centenares de crudos a este respecto.

Los ácidos carboxílicos del crudo con menos de ocho átomos de carbono por molécula son de naturaleza casi enteramente alifática. Los ácidos monocíclicos comienzan en C<sub>6</sub> y predominan en el campo de C<sub>9</sub> a C<sub>13</sub>, y los ácidos dicíclicos comienzan en C<sub>12</sub> y predominan por encima de C<sub>14</sub>. Esto parece indicar que las estructuras de los ácidos carboxílicos corresponden con las de los hidrocarburos con los que están asociados en el crudo.

En una destilación de gasolina directa, se encuentran trazas de fenoles, sin embargo, las fracciones de craqueo contienen más fenoles y se supone que éstos se forman a partir de sustancias de mayor masa molar (resinas) durante la pirólisis. El Fenol existe en pequeñas proporciones; de los cresoles, el más abundante es el isómero **orto**.

Se han obtenido pequeñas cantidades de dos componentes cristalinos por separación cromatográfica del extracto con dióxido de azufre, de un destilado de aceite lubricante, y uno de ellos tiene una fórmula próxima a C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O. Esto sugiere la idea de que algo del oxígeno del petróleo forma parte de compuestos análogos a los benzotiofenos que aparecen en las fracciones de más alto punto de ebullición.

### ➤ **Compuestos de nitrógeno**

El nitrógeno se encuentra en las fracciones ligeras del crudo formando parte de compuestos básicos. En general, cuanto más asfáltico es el crudo, mayor es su contenido en nitrógeno. Se ha establecido una correlación entre porcentaje de nitrógeno y residuo de carbon; a mayor valor de este último, más alto porcentaje de nitrógeno. La presencia de nitrógeno en el crudo tiene en las operaciones de refinación un efecto perjudicial, por ejemplo, envenenamiento de los catalizadores de craqueo; contribuye a la formación de gomas en productos tales como el combustóleo (fuel oil). La tendencia a obtener más fracciones del crudo, para obtener materias primas para el craqueo catalítico, ha acentuado el efecto perjudicial de los compuestos de nitrógeno, al concentrarse éstos en las fracciones de más alta temperatura de ebullición.

➤ **Trazas metálicas**

En el petróleo crudo se encuentran con frecuencia cantidades muy pequeñas de metales como cobre, níquel, hierro y vanadio. La destilación en la refinería concentra los constituyentes metálicos en los residuos, aunque algunos aparecen en los destilados de más alta temperatura de ebullición, esto puede deberse en parte a arrastre. La presencia de mínimas cantidades de hierro, cobre, y particularmente níquel y vanadio en las materias primas de carga al craqueo catalítico afectan a la actividad del catalizador y provocan un aumento en la producción de gas o coque y una disminución en los rendimientos de gasolina.

En generadores de energía de alta temperatura, tales como turbinas alimentadas con petróleo, la presencia de constituyentes metálicos en el combustible, particularmente de vanadio, puede conducir a depósitos de cenizas en los rotores de las turbinas, reduciendo así su libertad de movimiento y perturbando su equilibrio. Las cenizas resultantes de la combustión del combustible que contienen sodio y específicamente vanadio atacan al revestimiento refractario del horno, bajando su punto de fusión y ocasionando así su deterioro.

➤ **Sales inorgánicas**

A menudo, los crudos de petróleo contienen sales inorgánicas, como el cloruro de sodio, el cloruro de magnesio y el cloruro de calcio, suspendidas en el crudo o disueltas en el agua retenida (salmuera).

➤ **Dióxido de carbono**

Puede proceder de la descomposición de carbonatos o bicarbonatos presentes en las sales inorgánicas del crudo.

## PROCESOS DE REFINACIÓN

El proceso de refinación del petróleo crudo, en general se puede dividir en cuatro etapas:

**I. Separación.-** El petróleo crudo se separa físicamente en torres de destilación atmosférica y al vacío en varias corrientes líquidas con diferentes intervalos de temperatura de ebullición, denominadas “fracciones”.

Las fracciones obtenidas en la etapa de separación no pueden considerarse, en general, como producto acabado (con excepción del residuo atmosférico, vendido como combustóleo pesado), por lo que se requiere que cada una de las fracciones obtenidas pase a un segundo tratamiento, denominado *proceso de transformación (conversión)*.

- II. Transformación.-** Con este nombre se conocen los procesos de tratamiento al que se someten las fracciones, que permite alterar su estructura química, ya sea por tratamiento físico, químico, descomposición térmica, descomposición catalítica o por síntesis.
- III. Acabado.-** Se denomina acabado al tratamiento a que se someten los productos de la etapa de transformación, ya sea para mezclar y combinar fracciones de hidrocarburos, redestilar, agregar aditivos y otros componentes para obtener productos con propiedades específicas, de importancia y de alto valor comercial. Procesos que se aplican para retirar las impurezas, por una variedad de formas, a fin de que los productos obtenidos cumplan con las especificaciones técnicas y comerciales.
- IV. Operaciones auxiliares de refino.-** Operaciones en la refinería necesarias para dar soporte al proceso de refinación del petróleo crudo. Entre éstas están: Recuperación de residuos ligeros, tratamiento del agua amarga, producción de hidrógeno, recuperación de azufre, tratamiento de gas ácido y gas residual, suministro de catalizadores, reactivos, generación de vapor, compresores para suministro de aire, suministro de nitrógeno gaseoso, suministro de oxígeno gaseoso, suministro de gases combustibles.

En la **Tabla 7.6**, se muestra un resumen de los procesos que comprenden las tres primeras etapas que se acaban de describir.

Tabla 7.6 PROCESOS DE REFINACIÓN.					
Nombre del proceso	Acción	Método	Finalidad	Materia prima	Productos
<b>Procesos de Fraccionamiento</b>					
<b>Separación</b>					
Destilación atmosférica	Separación	Térmico	Separar fracciones	Petróleo crudo desalado	Gas, gasóleo, destilado
Destilación al vacío	Separación	Térmico	Separar sin craqueo	Residuo de torre atmosférica	Gasóleo, materia prima para lubricantes
<b>Procesos de conversión</b>					
<b>Descomposición</b>					
Craqueo catalítico	Alteración	Catalítico	Mejorar gasolina	Gasóleo, destilado de coque	Gasolina, materia prima para petroquímica
Coquización	Polimerización	Térmico	Convertir residuos de vacío	Petróleo pesado, alquitrán	Nafta, gasóleo, coque
Hidro craqueo (Hydrocracking)	Hidrogenación	Catalítico	Convertir en hidrocarburos más ligeros	Gasóleo, petróleo de craqueo, residuos	Productos ligeros de mayor calidad
Reformación de hidrógeno	Descomposición	Térmico/Catalítico	Producir hidrógeno	Gas desulfurado, O <sub>2</sub> , vapor	Hidrógeno, CO, CO <sub>2</sub>
Reducción de viscosidad	Descomposición	Térmico	Reducir la viscosidad	Reducir la viscosidad	Destilado, alquitrán
<b>Procesos de conversión</b>					
<b>Unificación</b>					
Alquilación	Combinación	Catalítico	Unir olefinas e isoparafinas	Isobutano de torre, olefina de craqueo	Isooctano (alquilato)
Composición de grasas	Combinación	Térmico	Combinar jabones y petróleos	Aceite lubricante, ácido graso, metal alcalino	Grasa lubricante
Polimerización	Polimerización	Catalítico	Unir dos o mas olefinas	Olefinas de craqueo	Nafta de alto índice de octano, materias primas para petroquímica

Nombre del proceso	Acción	Método	Finalidad	Materia prima	Productos
<b>Procesos de conversión</b>	<b>Alteración/ Rectificación</b>				
Reformado Catalítico	Alteración/Des-hidrogenación	Catalítico	Mejorar nafta de bajo índice de octano	Nafta de coquificador/ Hidrocraqueo	Reformado/ aromático de alto índice de octano
Isomerización	Rectificación	Catalítico	Convertir cadena recta en ramificada	Butano, Pentano, Hexano	Isobutano/ Pentano/ Hexano
<b>Procesos de tratamiento</b>					
Tratamiento con aminas	Tratamiento	Absorción	Eliminar contaminantes ácidos	Gas ácido, hidrocarburos con CO <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> S	Gases sin ácidos e hidrocarburos líquidos
Desalado (pretratamiento)	Deshidratación	Absorción	Eliminar contaminantes	Petróleo crudo	Petróleo crudo desalinizado
Secado y desmercaptanizado	Tratamiento	Absorción/ Térmico	Eliminar H <sub>2</sub> O y compuestos de azufre	Hidrocarburo líquido, GLP, materia prima alquilada	Hidrocarburos desmercaptanizados y secos
Extracción con furfural	Extracción con disolvente	Absorción	Mejorar destilado intermedio y lubricantes	Petróleos reciclados y materia prima para lubricantes	Gasóleo diesel y lubricante de alta calidad
Hidrosulfuración	Tratamiento	Catalítico	Eliminar azufre, contaminantes	Residuo/Gasóleo alto en azufre	Olefinas desulfuradas
Hidrotratamiento	Hidrogenación	Catalítico	Eliminar impurezas/ Saturar hidrocarburos	Residuos, hidrocarburos de craqueo	Carga de craqueo, destilado, lubricante
Extracción con Fenol	Extracción con disolvente	Absorción/ Térmico	Mejorar índice de viscosidad del lubricante, color	Materiales básicos para petróleos lubricantes	Petróleos lubricantes de alta calidad
Desasfaltado con disolventes	Tratamiento	Absorción	Eliminar asfalto	Residuo de torre de vacío, Propano	Aceite lubricante pesado, asfalto
Desparafinado con disolventes	Tratamiento	Refrigeración/ Filtración	Eliminar ceras de las cargas de lubricante	Petróleos lubricantes de torre de vacío	Material básico desparafinado para lubricantes
Extracción con disolvente	Extracción con disolvente	Absorción/ Precipitación	Separar aromáticos insaturados	Gasóleo, reformado, destilado	Gasolina de alto índice de octano
Desmercaptanizado	Tratamiento	Catalítico	Eliminar H <sub>2</sub> S, convertir mercaptano	Destilado/ Gasolina sin tratar	Destilado/ Gasolina de alta calidad

**PARTE I. SEPARACIÓN****DESTILACIÓN**

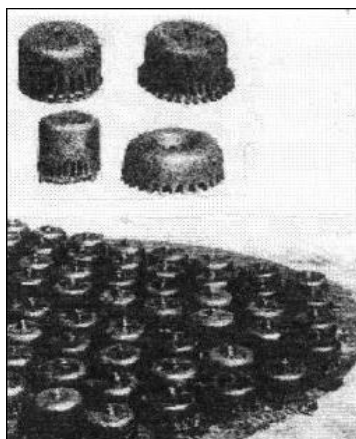
En esta etapa del petróleo crudo se separan los hidrocarburos en compuestos individuales, denominados fracciones. El método para efectuar esta separación es la destilación. Al equipo en que se realiza este proceso se le denomina columna de destilación. La pirólisis (del griego, *pyros*, fuego; *lysis*, ruptura) es el término que se utiliza para indicar una descomposición térmica, que aplicado a una mezcla líquida permite obtener compuestos, generalmente con puntos de ebullición más bajos que la mezcla original. Cuando se destila una mezcla líquida, se calienta hasta el punto de ebullición. Esto produce un vapor que contiene una mayor proporción del líquido con el punto de ebullición más bajo. Por ejemplo, la ebullición de una mezcla a partes iguales de alcohol y agua, origina un vapor: al inicio es alcohol y al continuar calentando contendrá una proporción creciente de vapor de agua.

Las columnas de destilación son las unidades de mayor tamaño en la refinería. Son equipos complejos, aun cuando la destilación consiste solamente en la ebullición de una sustancia y su condensación. El equipo en que esto tiene lugar puede adoptar una variedad de formas. En refinerías de petróleo crudo una sola unidad de destilación puede procesar más de 100,000 barriles de petróleo ( $16,000 m^3$ ) al día y los sistemas de redestilación y de recuperación operan a presiones que varían desde el vacío hasta  $30 kg_f/cm^2$ .

Este tipo de columnas de destilación está formada por una torre que contiene un determinado número de platos o bandejas horizontales, vea la **Figura 7.1**. Estas torres pueden tener hasta nueve metros de diámetro, por lo que es esencial que los platos estén perfectamente nivelados. Los tipos de platos son muy diversos, pero en todos los casos su objetivo es procurar un contacto eficiente entre los vapores y el líquido condensado con un mínimo de caída de presión. La mayoría de las columnas contienen platos de burbujeo. La Figura 7.1 muestra un plato de burbujeo de tipo campana.



Figura 7.1 Campanas de Burbujeo.



El petróleo crudo, desgasificado, desalado y calentado, se separa en vapor y líquido, en el punto en el que entra en la columna, vea la **Figura 7.2 A**. El vapor asciende por la columna, burbujando a través de los orificios en los platos y se pone en contacto con el líquido que desciende, el cual va cayendo de plato en plato, vea la **Figura 7.2 B**. De esta forma los vapores se hacen progresivamente más ricos en los constituyentes más ligeros o más volátiles del petróleo, mientras que en los líquidos que descienden se concentran los más pesados. Por esto, los líquidos que se separan son más puros que aquellos que se obtendrían por evaporación seguida de la condensación de cada fracción. El líquido que se bombea se denomina “*reflujo*”.

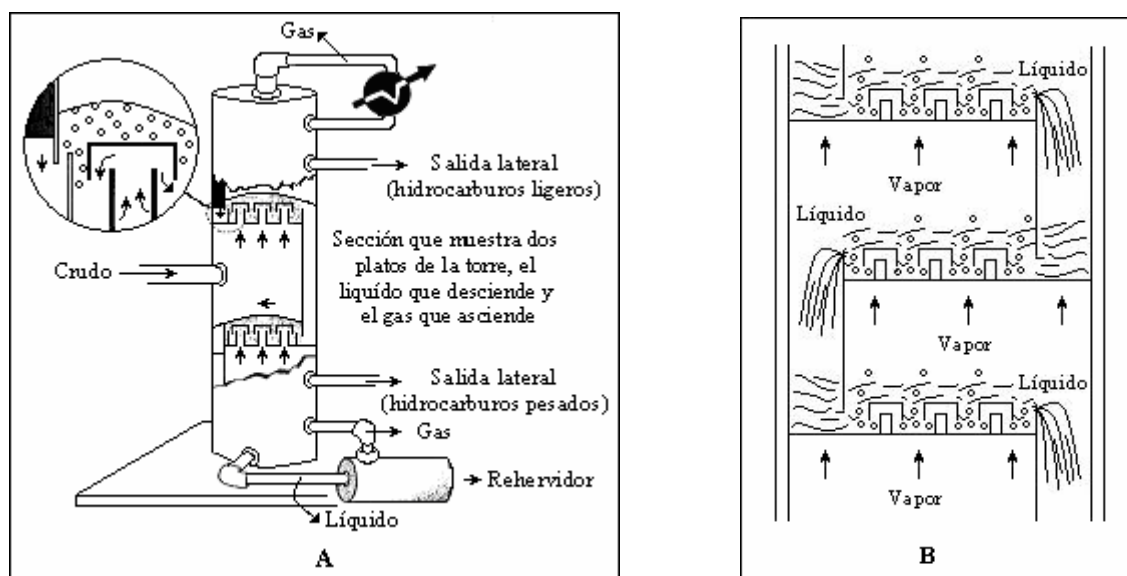


Figura 7.2 A) Torre de destilación. La destilación industrial se lleva a cabo de diferente manera que la del laboratorio. En los “platos” de la torre de destilación se ponen en contacto íntimo la fase líquida que desciende y el vapor que asciende. Los componentes volátiles de la mezcla predominan en la fase vapor, y los pesados en la líquida, de tal forma que de lo alto de la torre (domo) pueda extraerse una fracción ligera y de la parte baja (fondo), la fracción pesada. B) Corte transversal de una torre de destilación.

El número y tipo de los diferentes procesos de las refinerías modernas depende del tipo de crudo que sea la materia prima y de los requisitos de los productos finales.

Fraccionamiento

Esta operación se realiza simultáneamente en las torres de destilación. En lo alto de la columna de destilación se tienen diferentes gradientes de temperatura, lo que permite separar al crudo inicialmente introducido en la columna en diferentes efluentes o fracciones. Cada fracción es una mezcla de compuestos similares. Así, la fracción de lubricante, es una mezcla de compuestos de alta masa molar, todos ellos apropiados para su uso como lubricantes. De igual forma la gasolina estará compuesta de ciertos compuestos volátiles combustibles.

Debido a que las fracciones que se obtienen son mezclas de compuestos, no hierven isotérmicamente como sucede con los líquidos puros, sino que tienen rangos de ebullición característicos. A los límites entre los que hierven estas fracciones se les conoce como puntos de corte. Para determinar los puntos de corte, vea la **Figura 7.4 B**, se hacen pruebas al crudo que se va a procesar. En la **Figura 7.3** se muestra una hoja de control de pruebas de laboratorio.

La destilación se realiza en dos etapas, la primera a 760 mmHg, la segunda a 40 mmHg. Para expresar los resultados de la segunda etapa, de una presión de 40 a 760 mmHg, se utilizan gráficas o programas de computadora, como se ve en la **Figura 7.4 A**. Con los datos referidos a la presión de 760 mmHg, se traza la gráfica ASTM, como se ve en la **Figura 7.5**.

Figura 7.3 Pruebas de laboratorio.

CRUDE PETROLEUM ANALYSIS										
Bureau of Mines: <u>Bartlesville</u>					Laboratory					
Sample: <u>53016</u>										
Identification										
Hastings Field					Texas Brazoria County					
General Characteristics										
Gravity, Specific: <u>0.8657</u>			Gravity, °API: <u>31.7</u>			Pour Point, °F: <u>below 5</u>				
Sulfur, Percent: <u>0.15</u>						Color: <u>Brown is green</u>				
Viscosity, Saybolt Universal: <u>100</u>						Nitrogen, percent: _____				
Destilacion Bureau of mines Routine Method										
Stage 1. Distillation at atmospheric pressure, 760 mm. Hg.										
Fraction No.	Cut temp °F	Percent	Sum Percent	Sp. Gr.	°API	C.L	Refractive Index a 20 °C	Specific Dispersion	S.U Visc a 100 °F	Cloud test °F
1	122	0,8	0,8	0,673	78,8	-	-			
2	167	1	1,8	0,685	75,1	15	-			
3	212	3	4,8	0,725	63,7	24	1,3957	127,7		
4	257	3,4	8,2	0,755	55,9	29	1,4175	128,6		
5	302	3,1	11,3	0,777	50,6	32	1,4298	135,4		
6	347	3,9	15,2	0,798	45,8	35	1,4419	137,8		
7	392	4,9	20,1	0,817	41,7	38	1,4521	139,9		
8	437	6,8	26,9	0,833	38,4	40	1,4605	140,3		
9	482	8	34,9	0,848	35,4	41	1,4687	146		
10	527	10,9	45,8	0,864	32,3	44	1,4767	149,8		
Stage 2. Distillation continued at 40 mm. Hg.										
11	392	7,3	53,1	0,873	30,6	45	1,4827	155,2	42	below 5
12	437	7,8	60,9	0,879	29,5	44	1,4847	156,2	50	do
13	482	6,2	67,1	0,889	27,7	45	1,4905	152,7	71	do
14	527	5,7	72,8	0,901	25,6	48			125	10
15	572	6,9	79,7	0,916	28	52			280	20
Residuum	--	20,3	100	0,945	18,2					
Carbon residue, Conradson: <u>Residuum, 4</u>					Percent: <u>crude 1.0 percent</u>					
Approximate Summary										
	Percent	Sp. Gr.	°API	Viscosity						
Light gasoline	4,8	0,708	68,4							
Total gasoline and naphtha	20,1	0,771	52							
Kerosine distillate	-	-	-							
Gas oil	36,9	0,858	33,4							
Nonviscous lubricating distillate	10,2	0.879 - 0.895	29.5 - 26.6	50 - 100						
Medium lubricating distillate	5,8	0.895 - 0.908	26.6 - 24.3	100 - 200						
Viscous lubricating distillate	6,7	0.908 - 0.924	24.3 - 21.6	Above 200						
Residuum	20,3	0,945	18,2							
Distillation loss	0									

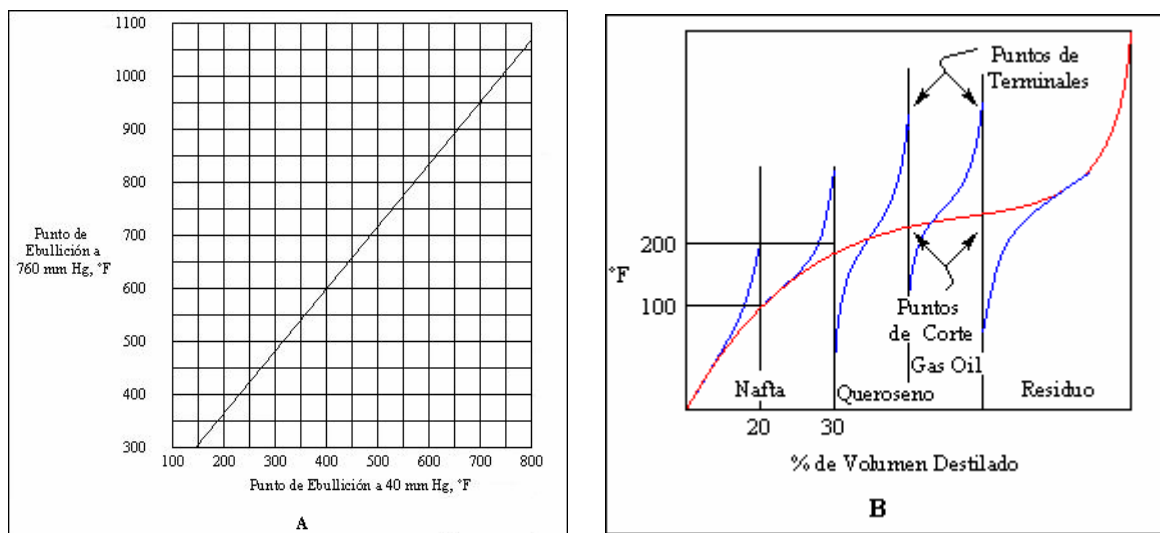
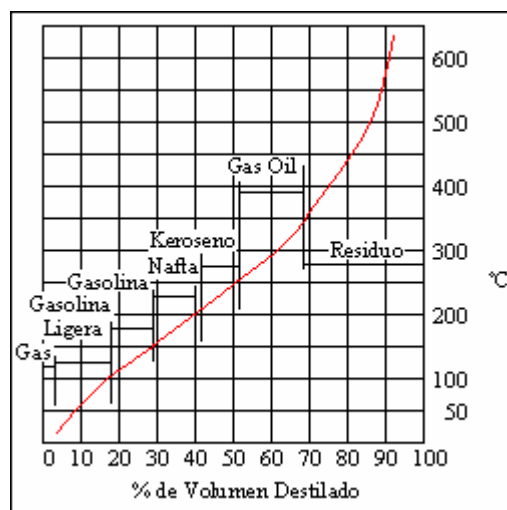


Figura 7.4 A) Gráfico para realizar la conversión de las temperaturas de destilación obtenidas a 40 mmHg a las temperaturas de 760 mmHg. B) Puntos de corte.

Figura 7.5 Curva de destilación ASTM.



La Figura 7.5 muestra la curva de destilación ASTM de un crudo, Curva TBP (True Boiling Point), en la que se indican las temperaturas de corte para obtener cada una de las fracciones, gasolina, nafta, queroseno, gasóleo.

Por ejemplo, si en la refinería predomina la producción de gasóleo, vea la figura 7.5, la destilación será hasta 300 °C; es decir, se destilan los productos hasta el queroseno y aproximadamente la mitad del gasóleo, dejando un residuo abundante y de baja viscosidad. Otro caso es separar del crudo las fracciones para obtener aceites lubricantes y asfaltos. La destilación debe ser hasta que el residuo sea del 10 % del crudo original, y con cambio de la presión al destilar. En el Apéndice 2, en las lecturas recomendadas para el capítulo 7, en el artículo número 25 se trata un ejemplo del diseño de una torre de destilación.

En la Tabla 7.7 se ven algunos intervalos de las temperaturas de corte para las fracciones que más comúnmente se separan en las torres de destilación y fraccionamiento del crudo.

Fracción	México	Otros Países.		Carbonos presentes
	$\Delta T$ [°C]			
Butano y más ligeros	--	--	--	C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>
Gasolina ligera (LSR)	32-104	--	--	C <sub>5</sub> -C <sub>7</sub>
Nafta (Gasolina pesada directa)	82-204	45-200	150-220	C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub>
Queroseno	165-282	200-275	220-275	C <sub>12</sub> -C <sub>16</sub>
Gasóleo ligero	215-338	250-300	250-350	C <sub>15</sub> -C <sub>18</sub>
Gasóleo atmosférico	288-443	> 300	> 350	C <sub>16</sub> -C <sub>30</sub>
Gasóleo de vacío	399-565			
Crudo reducido de vacío	> 538			

La curva de destilación del petróleo crudo, y el tipo de unidad de destilación, determinan en mucho las fracciones a obtener. No es práctico producir gran cantidad de pequeñas fracciones, ya que se requeriría de un número excesivo de platos. Por ejemplo, el intervalo de destilación específico para disolventes del tipo “éter de petróleo (C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>)”, utilizado como combustible de encendedores, puede ser tan corto como 10 a 15 °C.

Cada fracción debe cumplir una especificación, conforme a su curva de destilación y al proceso de transformación a que se ha de someter cada una de éstas, por lo que el fraccionamiento del crudo debe ser lo suficientemente bueno para que esto se realice con todas las fracciones que se obtienen simultáneamente. Los detalles de especificación varían con el tipo de producto y el mercado a que se destina. Las especificaciones usuales se dan en la **Tabla 7.8**.

Fracción	Especificación
Gasolina (ligera y pesada)	Presión de vapor Reid a 38 °C
Nafta y Queroseno	Punto de inflamación
Gasóleos	Punto de inflamación, punto de congelación, contenido de azufre
Fuel Oil	Punto de inflamación, punto de congelación, viscosidad
Aceites lubricantes	Punto de inflamación, viscosidad
Asfaltos	Penetración a 25 °C

Con los parámetros de destilación determinados por las pruebas de laboratorio, la demanda de las posibles fracciones y las instalaciones de refinación que se tienen, el petróleo crudo pasa al proceso de destilación y fraccionamiento. A continuación se describen cada una de las etapas.

**Desalado (Tratamiento previo del petróleo crudo)**

El petróleo crudo suele contener agua, sales inorgánicas, sólidos en suspensión y trazas metálicas solubles en agua. Si el contenido de sales del petróleo crudo es superior a 10 lb/1,000 barriles de petróleo crudo (expresado como NaCl), el crudo precisa un desalado para minimizar el ensuciamiento y la corrosión (debidas al depósito de sales sobre la superficie de transmisión de calor y a los ácidos formados por la descomposición de los cloruros), y para protección del equipo que se utiliza en los procesos siguientes. Tres métodos usuales de desalado del petróleo crudo son:

- Desalado químico. Se lleva a cabo por emulsionado del crudo con agua a 121 °C y a una presión suficiente para evitar la vaporización de los hidrocarburos o del agua. Se añaden al crudo agua y surfactantes químicos (desemulsificantes), se calienta para que las sales y otras impurezas se disuelvan en el agua o se unan a ella, y después se deja reposar en un tanque, de donde se separa el agua por decantación.
- Desalado por campo eléctrico. Se aplican cargas electrostáticas de alto potencial (de 16000 a 35000 voltios) para provocar la unión de los glóbulos de agua suspendidos y su separación en la parte del fondo del tanque de decantación. Los surfactantes se añaden sólo cuando el crudo contiene gran cantidad de sólidos en suspensión.
- Un tercer proceso, menos común, consiste en filtrar el petróleo crudo caliente utilizando tierra (arcillas) como medio filtrante.

El contenido de sales se reduce normalmente un 90 % o más en una operación de una etapa. Se llegan a utilizar etapas adicionales para reducir el contenido de sales si una etapa de desalado es inadecuada. Durante el desalado hay posibilidad de exposición a amoníaco, desemulsificantes químicos secos, sustancias cáusticas y/o ácidos. Cuando se utilizan temperaturas elevadas en las operaciones de desalado del crudo amargo (sulfuroso), se produce ácido sulfhídrico. Dependiendo del crudo utilizado como carga y de los productos químicos de tratamiento empleados, el agua residual contendrá cantidades variables de cloruros, sulfuros, bicarbonatos, amoníaco, hidrocarburos, Fenol y sólidos en suspensión, por lo que requiere tratamiento antes de desecharla.

### **Calentamiento del crudo desalado**

Después del desalado, el crudo de petróleo se bombea a través de una serie de intercambiadores de calor, elevándose su temperatura hasta alrededor de 288 °C por el intercambio de calor con las corrientes de producto y de reflujo. Posteriormente se calienta hasta alrededor de 399 °C en un horno (de calefacción directa o tubos) y se carga a la zona de alimentación de las columnas de fraccionamiento atmosféricas. La temperatura de descarga del horno es suficientemente elevada (de 349 a 399 °C) para vaporizar todos los productos extraídos por encima de la zona de alimentación.

El método de calentamiento depende principalmente de las temperaturas de trabajo:

- Se emplea vapor de agua para temperaturas hasta 165 °C, con una presión de 12 a 12.5  $kg_f/cm^2$ .
- Para temperaturas más altas se utilizan hornos tubulares. De forma muy breve, su diseño se basa en el calor cedido por el combustible al arder para comunicar la cantidad suficiente de

calor al crudo o a una fracción. El rendimiento de un horno bien proyectado es del orden del 75 al 80 %. La disposición de los tubos para el paso del crudo ha de ser tal que ofrezcan suficiente superficie para alcanzar una transferencia de calor razonable. La velocidad de circulación del crudo debe ser tal que no haya una excesiva presión en el sistema de recuperación de calor y en la bomba de carga.

La mayor parte de los hornos tubulares tienen una sección separada y protegida de los mecheros por una pared de mampostería refractaria. El crudo pasa a la sección de radiación, en la que se somete al calor, elevándose su temperatura hasta la requerida a su salida. Los hornos varían en su forma y disposición, pero el serpentín propiamente dicho está formado invariablemente por tubos rectos de 7.6 a 15.2 *cm* de diámetro y 6 a 12 *m* de longitud, unidos en los extremos por curvas o cabezales de dos o cuatro orificios, según que se emplee un flujo sencillo o de doble paso. La limpieza durante las paradas se facilita por medio de tapones colocados en los lados opuestos de los tubos, con el fin de introducir máquinas raspadoras o golpeadoras movidas por aire que separan el depósito de coque.

### **Fraccionamiento del Petróleo crudo**

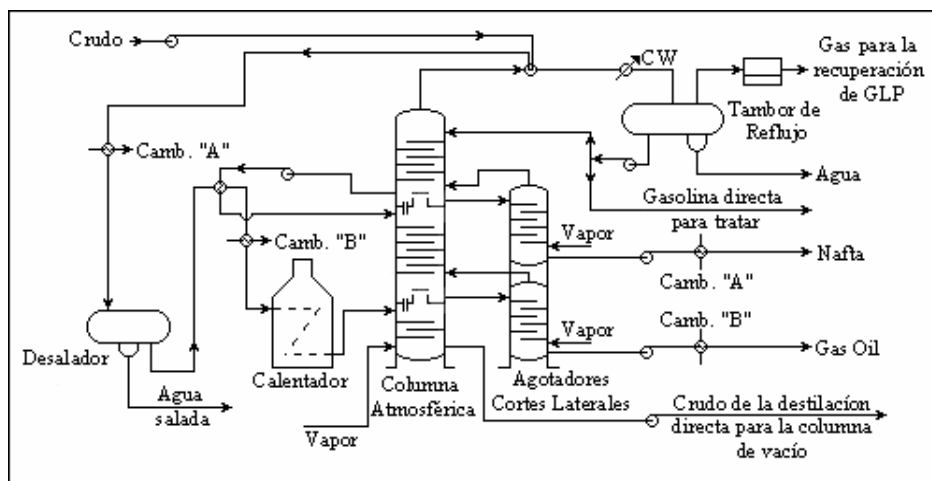
El primer paso del fraccionamiento del crudo es en torres de destilación atmosférica y al vacío. El petróleo crudo previamente calentado se separa físicamente en distintas fracciones de destilación directa, diferenciadas por puntos de ebullición específicos y clasificados por orden decreciente de volatilidad en gases, destilados ligeros, destilados intermedios, gasóleos y residuo.

El fraccionamiento funciona porque los gradientes de temperatura desde el fondo al extremo superior de la torre de destilación hace que los componentes con punto de ebullición más alto se condensen primero, en tanto que las fracciones con punto de ebullición más bajo alcanzan mayor altura en la torre antes de condensarse. En el interior de la torre, los vapores ascendentes y los líquidos descendentes (reflujo) se mezclan a niveles en los que sus composiciones respectivas están equilibradas entre sí. En dichos niveles (o fases) están dispuestos unos platos especiales que extraen una fracción del líquido que se condensa en cada nivel.

### **Destilación Atmosférica**

En las torres de destilación atmosférica, el crudo se carga justo por encima del fondo, a presiones ligeramente superiores a la atmosférica y a temperaturas comprendidas entre 343 y 371 °C, para evitar el craqueo térmico. Las fracciones ligeras (de bajo punto de ebullición) se difunden en la parte superior de la torre, de donde son extraídas continuamente y enviadas a otras unidades para su ulterior proceso, tratamiento, mezcla y distribución.

Figura 7.6 Proceso de destilación atmosférica del petróleo crudo. Para simplificar, sólo se muestran dos separadores laterales. Generalmente se tienen cuatro para producir cortes extra, tales como el queroseno y el diesel.

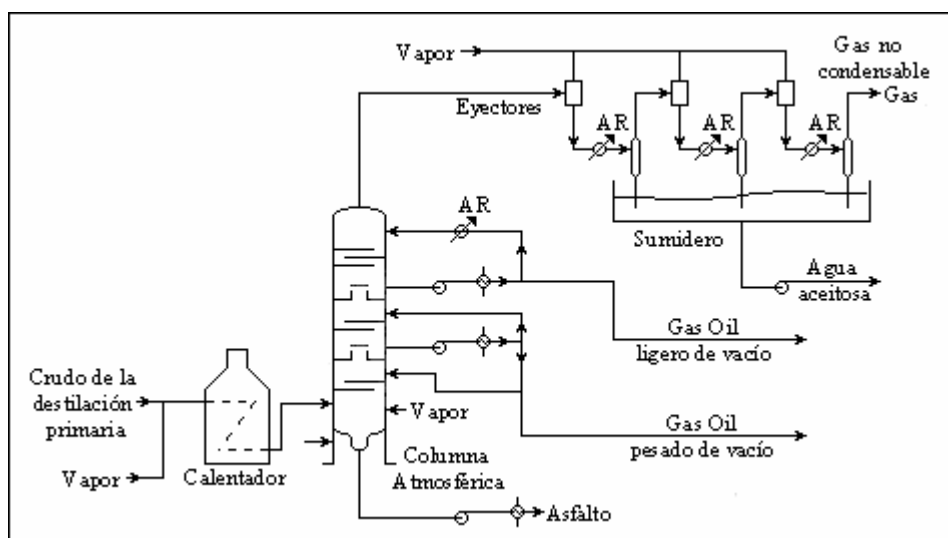


El gas combustible y la nafta ligera se extraen por la parte superior de la torre en forma de vapor. La nafta, o gasolina de destilación directa, se toma de la sección superior de la torre como corriente de producto de evaporación.

Las fracciones del rango de ebullición intermedio: gasóleo, nafta pesada (destilados medios), se extraen de la sección intermedia de la torre como corrientes laterales y se envían a las operaciones de acabado. Algunas de estas fracciones líquidas se separan de sus residuos ligeros, que se devuelven a la torre como corrientes de reflujo descendentes. Vea las Figuras 7.2 y 7.6.

Las fracciones pesadas, de alto punto de ebullición (denominadas residuos o crudo reducido) que se condensan en el fondo de la torre, se utilizan como combustóleo, para fabricar betún o como carga de craqueo, o bien se conducen a un calentador y a la torre de destilación al vacío para su ulterior fraccionamiento. Vea la Figura 7.7.

Figura 7.7 Proceso de destilación al vacío.

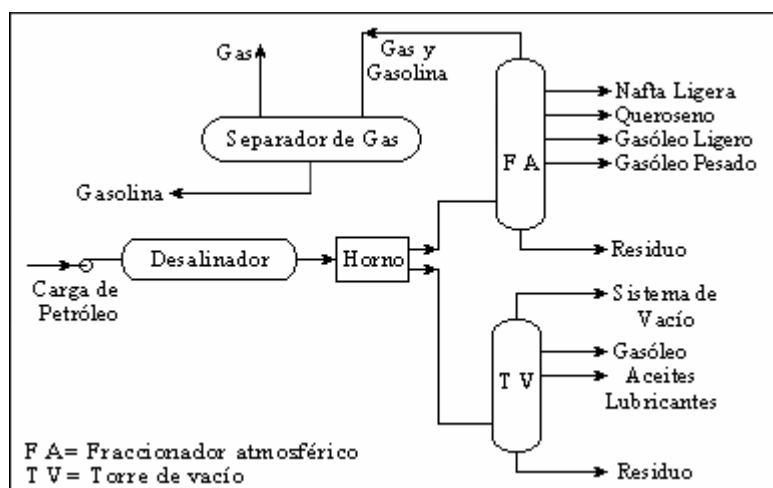


**Destilación al vacío**

Las torres de destilación al vacío proporcionan la presión reducida necesaria para evitar el craqueo térmico al destilar el residuo o crudo reducido que llega de la torre atmosférica a mayores temperaturas. Los diseños internos de algunas torres de vacío se diferencian de los de las torres atmosféricas en que en lugar de platos se utiliza relleno al azar y pastillas separadoras de partículas fluidizadas. A veces se emplean también torres de mayor diámetro para reducir las velocidades. Una torre de vacío ordinaria de primera fase produce gasóleo, material base para aceites lubricantes y residuos pesados para desasfaltado con Propano. Una torre de segunda fase, que trabaja con un nivel menor de vacío, destila el excedente de residuo de la torre atmosférica que no se utiliza para procesamiento de lubricantes, y el residuo sobrante de la primera torre de vacío no utilizado para desasfaltado.

Por lo común, las torres de vacío se usan para separar productos de craqueo catalítico del residuo sobrante. Asimismo, los residuos de las torres de vacío pueden enviarse a un coquificador, utilizarse como material para lubricantes o asfalto, o desulfurarse y mezclarse para obtener combustóleo bajo en azufre. Vea la **Figura 7.8**.

**Figura 7.8** Proceso de destilación atmosférica y destilación al vacío.



**Productos de la unidad de destilación de crudo**

En orden de punto de ebullición creciente, los principales productos de una unidad característica de destilación de crudo son:

- **Gas combustible.** El gas combustible consta principalmente de Metano y de Etano. En algunas refinerías también se incluye en la corriente de gas combustible Propano en exceso del requerido para el GLP. Esta corriente también se conoce como gas seco.
- **Gas húmedo.** La corriente de gas húmedo contiene Propano y Butano así como también Metano y Etano. El Propano y el Butano se separan para utilizarse en el GLP, y en el caso del Butano, para mezclado con la gasolina.



- **Gasolina directa ligera** (siglas inglesas LSR). La corriente de gasolina directa se desulfura y se mezcla para dar el número de octanos requerido con gasolina ya procesada, o se envía a la unidad de isomerización para mejorar su octanaje antes de mezclarse en gasolina que ya está conforme a especificación en su número de octano.
- **Nafta o gasolina directa pesada** (siglas inglesas HSR). Los cortes de nafta se utilizan generalmente como alimento al reformador catalítico para producir reformados de alto octanaje para el mezclado de gasolina y aromáticos.
- **Gasóleos**. Los gasóleos ligeros, atmosféricos y de vacío, se procesan en craqueo con hidrógeno o en craqueo catalítico para producir gasolina, combustible diesel y gasolina para uso en aviación con alto número de octano. Los gasóleos más pesados de vacío pueden utilizarse también como materias primas para la unidad de proceso de aceite lubricante.
- **Residuos**. Los residuos de la columna de vacío pueden procesarse en un reductor de viscosidad, en coquización, o en la unidad de desasfaltado para producir combustóleo pesado o productos craqueados y/o de base para lubricantes. Para crudos asfálticos se puede procesar posteriormente el residuo para producir asfaltos para carreteras y/o tejados, (impermeabilizantes).

**Tabla 7.9 ESPECIFICACIONES DE PRODUCTOS.**

<b>Producto</b>	<b>Especificación.</b>
Gasolinas Ligeras y Pesadas	Presión de vapor: normalmente con presión de vapor Reid a 38 °C.
Nafta y queroseno	Punto de inflamabilidad.
Gasóleos	Punto de inflamabilidad, contenido en azufre y punto de congelación.
Combustóleo	Punto de inflamabilidad, viscosidad y congelación.
Aceites Lubricantes	Punto de inflamabilidad, viscosidad.
Asfaltos	Penetración a 25 °C.

**PARTE II. PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN**

En el anuario de PEMEX, en la sección de refinación, se presenta información estadística de los procesos que utiliza:

<b>Capacidad de refinación:</b>	Destilación atmosférica
	Destilación al vacío
	Craqueo térmico y catalítico
	Reducción de viscosidad (Visbreaking)
	Reformado
	Hidrodesulfuración
	Fraccionamiento de líquidos del gas natural.

Hasta el momento se han estudiado la destilación atmosférica y la destilación al vacío. Las fracciones obtenidas de la destilación pasan a una segunda etapa, que son los procesos de tratamiento y de conversión que se listan en la **Tabla 7.10** y se muestra un diagrama general en la **Figura 7.9**. Cada refinería tiene su propio y único esquema de proceso, el cual está determinado por el equipo disponible, costos de operación y demanda del producto, y no hay dos refinerías que sean idénticas en sus operaciones.

Recordemos que las fracciones que se obtienen de la etapa de destilación son mezclas de muchas moléculas con un intervalo de ebullición característico y que cada fracción tiene su propio tipo de impurezas que se deben eliminar para obtener productos de valor comercial.

Se han desarrollado una gran cantidad de procesos para eliminar las impurezas y mejorar las propiedades de cada una de las fracciones obtenidas y satisfacer esta necesidad de las refinerías. Una lista de estos procesos se da en la **Tabla 7.10**. Algunos de los procesos que utiliza PEMEX en sus plantas de refinación también se mencionan en esta tabla.

A fin de dar claridad al texto, se seguirá la descripción de los procesos conforme a la **Tabla 7.10**.

Tabla 7.10 CLASIFICACIÓN DE LOS PRINCIPALES PROCESOS UTILIZADOS EN UNA PLANTA DE REFINACIÓN.					
Clasificación de los procesos	Designación de los procesos	Agentes de activación y reactivos	Carga	Objetivo del tratamiento	
<b>I. PROCESOS DE DESCOMPOSICIÓN (CONVERSIÓN).</b>					
<b>Procesos Térmicos</b>	Craqueo de HC puros	Calor + (vapor de agua)	HC ligeros	Obtención de materia prima petroquímica	
	Craqueo en fase de vapor de agua	Calor + (vapor de agua)	Gasolina ligera		
	Reformado térmico	Calor	Gasolina pesada	Mejorar el octanaje	
	Craqueo térmico (Proceso Dubbs)	Calor	Gasoil o residuos	Fabricación de gasolina	
	Reducción de viscosidad (Viscosity breaking)	Calor	Residuos	Disminución de viscosidad y producción de gas oil	
	Coquización	Calor	Residuos pesados	Reducción de fuel oil pesado	
<b>Procesos Catalíticos</b>	<b>Sin Hidrógeno</b>	Craqueo catalítico Houdry	Silicio-aluminatos naturales o sintéticos	Gasoil	Fabricación de gasolina de alto octanaje
		Craqueo catalítico Termofofor			
		Craqueo catalítico fluido			
		Deshidrogenación	Magnesia u óxidos de Cr-Al	Butanos	Obtener olefinas y diolefinas
		Isomerización	AlCl <sub>3</sub> o silicoalúmina con platino	C <sub>4</sub> a C <sub>7</sub>	Mejora del octanaje
		Reformado catalítico	Platino u óxido de molibdeno	Gasolina pesada	Mejora octanaje. Producción de gasolina
	<b>En presencia de Hidrógeno</b>	Craqueo Hidrogenante (Hydrocracking)	Óxido de molibdeno	Destilados o residuos	Desulfuración y estabilización química
		Tratamiento con Hidrógeno (Hydrotreating)	Óxido de cobalto – Óxido de molibdeno.	Gasolinas Destilados Aceites o residuos	
<b>II. PROCESOS DE TRATAMIENTO</b>					
<b>Tratamiento Físico</b>	Extracción por disolventes	Propano (Desasfaltado)	Residuos pesados	Desparafinado y producción de aceites y asfalto	
		SO <sub>2</sub> (Edeleanu)	Queroseno	Separación de aromáticos	
		Furfural	Destilados Gas oil	Mejora del índice de viscosidad	
		Fenol			
<b>Tratamiento Químico</b>	Proceso Girbotol	Dietanolamina	Gas (natural, refinería)	Desulfuración	
	Lavado con sosa cáustica	Sosa cáustica	Gases licuados y gasolinas	Eliminación de H <sub>2</sub> S y RSH ligeros	
	Endulzado	Plumbito + Azufre Cloruro de cobre Hipocloritos Sosa + solubilizantes	Gasolinas y querosenos	Transformación de mercaptanos ácidos en disulfuros neutros	
	Tratamiento ácido	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Gasolinas y querosenos	Desulfurar y estabilizar	

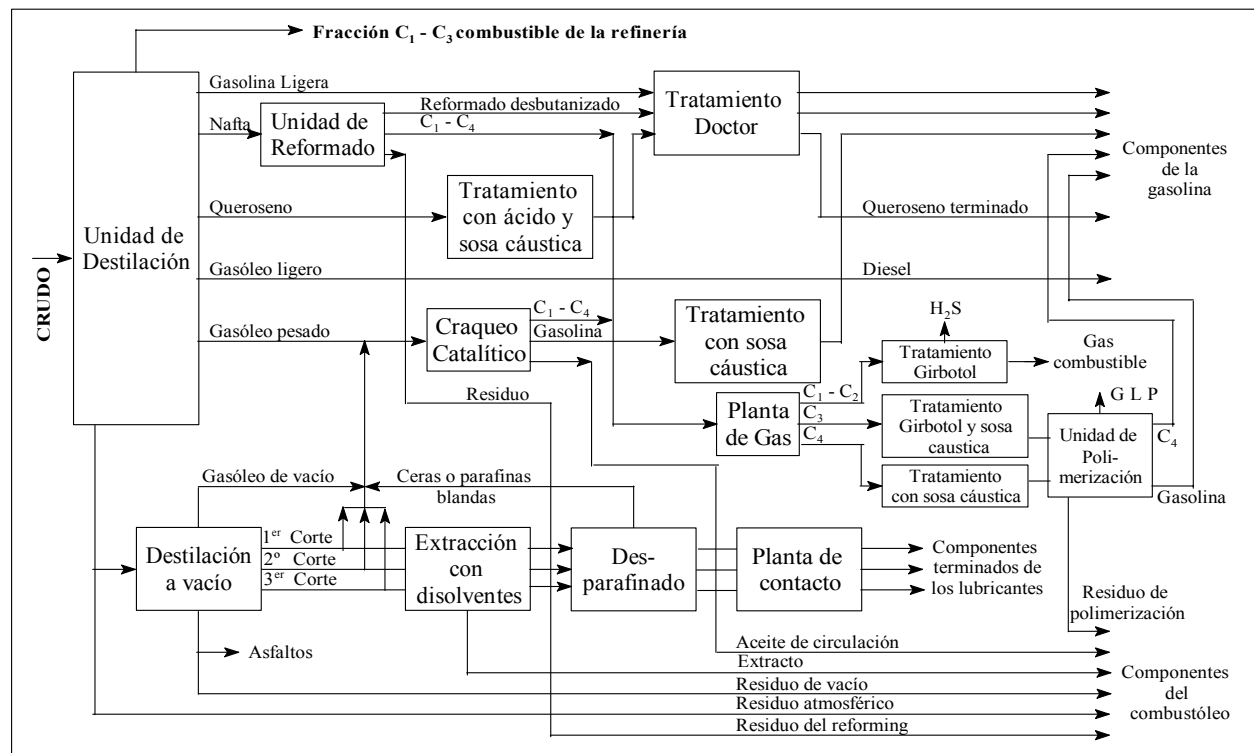


Figura 7.9 Procesos de descomposición y de tratamiento.

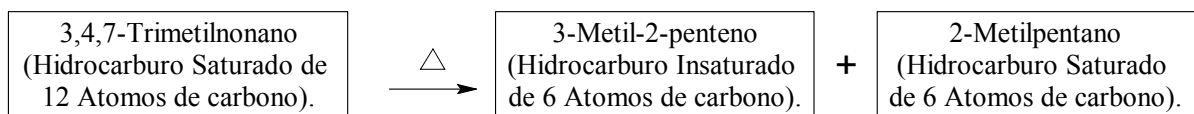
**PROCESOS DE DESCOMPOSICIÓN (PROCESOS TÉRMICOS)**

Dependiendo de la bibliografía se acostumbra a denominar a los procesos de descomposición como procesos de desintegración, principalmente en México. Así, a los procesos de descomposición térmica también se les denomina procesos de desintegración térmica, a los procesos de descomposición catalíticos se les denomina procesos de desintegración catalítica.

**Procesos Térmicos**

Los procesos térmicos, solo utilizan calor como agente de ruptura de las moléculas y producen en una primera etapa moléculas mas ligeras, saturadas e insaturadas. Estas últimas son inestables y tienen tendencia a reagruparse, a polimerizarse, para formar grupos moleculares más complejos. El resultado se traduce en la formación de elementos más ligeros y más pesados que los constituyentes de la carga.

Una descomposición típica de un hidrocarburo es la siguiente:



Los compuestos que se forman son de punto de ebullición más bajo y de propiedades muy diferentes a las de la molécula original (en la reacción también está presente la isomerización por cambio de la posición de los grupos metilo).

Esta reacción es típica de las que ocurren en el craqueo térmico de las cadenas de hidrocarburos saturados. Sin embargo, junto con ella se verifican otras muchas reacciones como: desalquilación de aromáticos, deshidrogenación de los hidrocarburos nafténicos, ciclación de las cadenas rectas para dar hidrocarburos cíclicos, ruptura de anillos, reacciones de transferencia de hidrógeno, reacciones de isomerización, polimerización, condensación, formación de productos sólidos.

A continuación se describen los procesos que industrialmente trabajan bajo este principio.

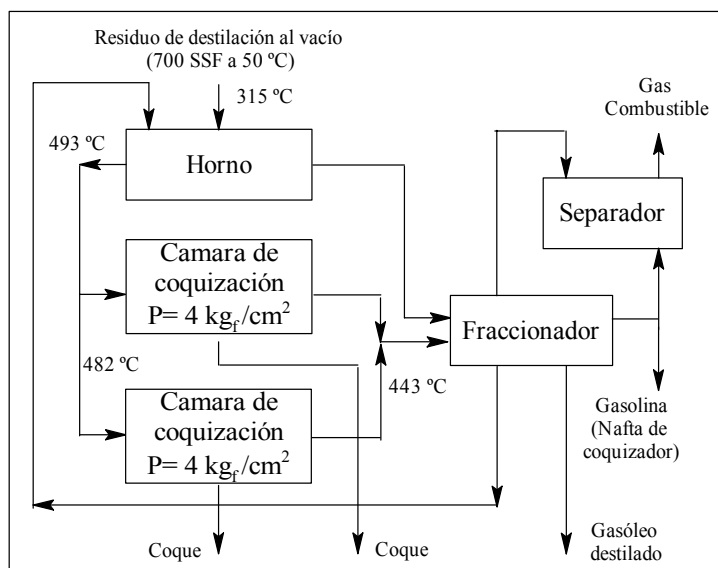
**Coquización.** El residuo de la destilación al vacío se somete a este proceso para obtener gasolina de destilación directa (nafta de coquificador), gasóleo, gas combustible y coque. El hidrógeno de las moléculas de los hidrocarburos se reduce de forma tan completa que al final se obtiene carbono casi puro, denominado coque. Los dos procesos de coquización más comunes son la retardada y la continua (por contacto o líquida), que dependiendo del mecanismo de reacción, el tiempo, la temperatura y el crudo de partida se obtiene un tipo de coque alveolar o cristalizado en agujas.

#### ➤ **Coquización retardada**

El material pesado pasa al horno de coquización, se calienta a alta temperatura y a baja presión para evitar la coquización prematura en los tubos del calentador, produciendo así una vaporización parcial y un craqueo suave. La mezcla de líquido y de vapor se bombea desde el calentador a uno o más tambores de coque, donde el material caliente permanece aproximadamente 24 horas con bajas presiones hasta que se descompone en productos más ligeros. Cuando el coque alcanza un nivel predeterminado en un tambor, el flujo se desvía a otro tambor para mantener la continuidad de la operación. El vapor procedente de los tambores se envía a un fraccionador para separar el gas, la nafta y los gasóleos y reciclar los hidrocarburos mas pesados al horno.

El tambor lleno se trata con vapor para eliminar los hidrocarburos no craqueados, se enfría mediante inyección de agua y se separa el coque mecánicamente por medio de un tornillo sinfin que asciende desde el fondo del tambor, hidráulicamente, rompiendo el lecho de coque con agua a alta presión proyectada desde un cortador rotativo.

Figura 7.10 Proceso de coquización térmica retardada.



Nota: SSF = Segundos Saybolt Furol.

### ➤ Coquización continua

La coquización continua (por contacto o líquida) es un proceso de lecho móvil, opera a menor presión y mayor temperatura que la de la coquización retardada. En la coquización continua, para efectuar el craqueo térmico, se utiliza el calor transferido de las partículas de coque calientes recicladas a la carga situada en un mezclador radial, llamado reactor. Gases y vapores se separan, se enfrían y se envían al fraccionador. El coque pasa a un tambor de compensación y se eleva hasta un alimentador y clasificador, donde se separan las partículas más grandes. El coque restante cae en el precalentador del reactor para reciclarlo en la carga. El proceso es automático, dado que hay un flujo continuo de coque y de carga, y la coquización tiene lugar tanto en el reactor como en el tambor de compensación.

La mayor parte del coque de petróleo o petrocoque son pedazos sólidos, porosos, de forma irregular, cuyo tamaño varía desde los 50 centímetros hasta polvo fino. Sus usos principales son:

1. Para fabricación de electrodos para uso en horno eléctrico, en la producción de fósforo elemental, dióxido de titanio, acero, carburo de silicio y carburo de calcio.
2. Fabricación de ánodos para el proceso de reducción electrolítica de la alúmina para obtener aluminio metálico.
3. Uso directo como fuente de productos químicos de carbono y fabricación de grafito.

**Reducción de viscosidad.** Proceso de craqueo poco severo que baja la viscosidad sin afectar la temperatura de ebullición, por ejemplo de 700 a 230 SSU (Segundos Saybolt Universal) a 210 °C. La temperatura de operación es de 460 a 480 °C. Generalmente se le utiliza para tratar el residuo pesado procedente de la destilación atmosférica.

Figura 7.11 Proceso de reducción de viscosidad.

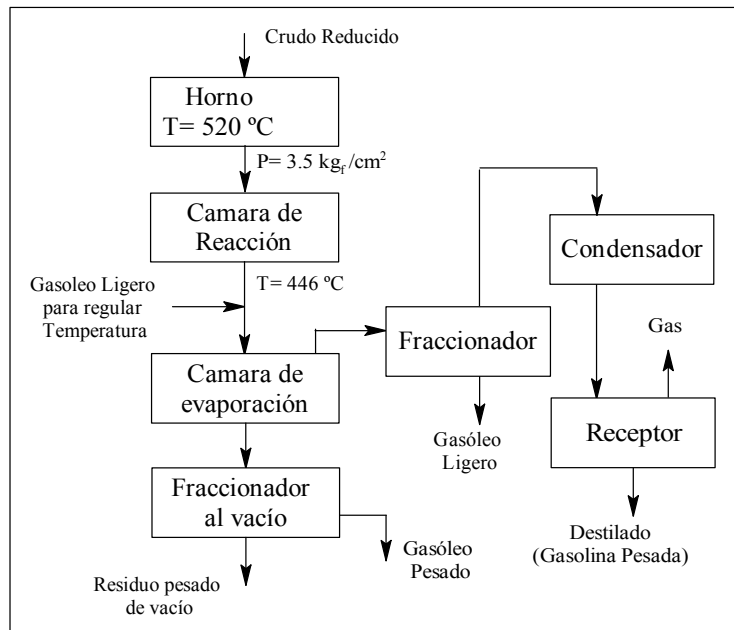
Nota:

Crudo reducido: Residuo pesado que se separa de la destilación atmosférica.

Gasóleo pesado (Fuel oil, combustóleo): Combustible para calderas y para centrales termoeléctricas.

Gasóleo ligero (Gas oil ligero): combustible para motores diesel.

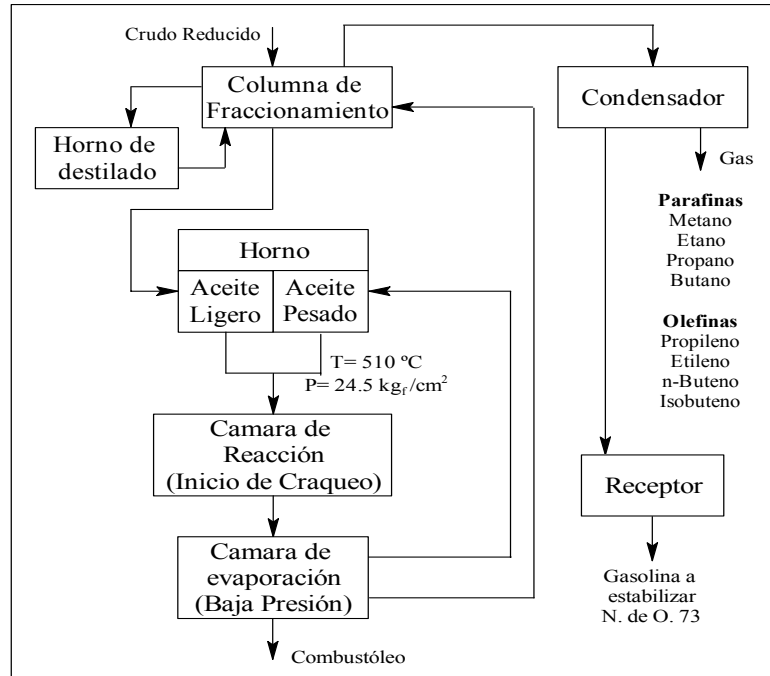
Destilado: Nafta o gasolina pesada.



**Craqueo térmico.** El craqueo térmico consiste en la ruptura de las moléculas de los hidrocarburos bajo la influencia de la temperatura, seguida de otras rupturas y recombinaciones parciales de los grupos formados inicialmente. Su uso industrial es para la producción de gasolina de motor, aumentar el rendimiento de gasolina del crudo y mejorar sus propiedades antidetonantes. En la **Figura 7.12** se muestra el diagrama de este proceso.

Figura 7.12 Proceso de craqueo térmico (DUBBS).

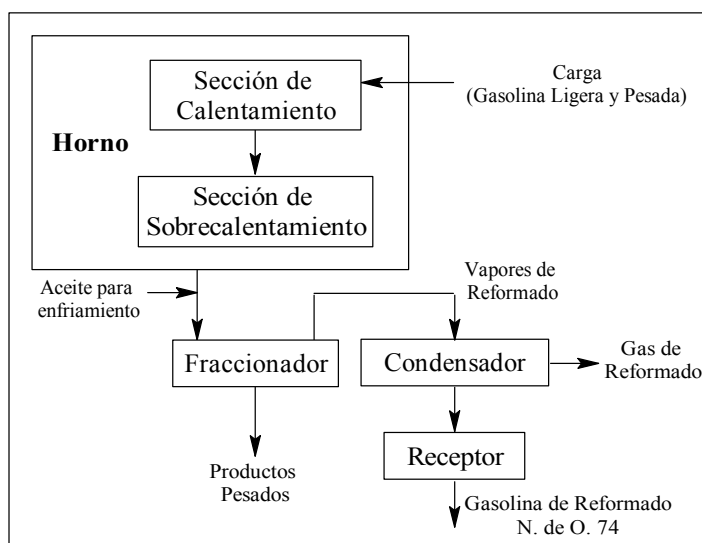
Nota: N. de O.= Número de Octano.



**Reformado térmico (Craqueo de gasolina).** Tiene como objetivo mejorar el número de octano de las gasolinas pesada y ligera, permitiendo aumentar la volatilidad. Se efectúa en condiciones muy severas, de 570 a 580 °C y presiones de 20 a 70 kgf/cm<sup>2</sup>. El aumento del número de octano se obtiene por la deshidrogenación de las parafinas en olefinas y de los

naftenos en aromáticos, realizándose en un solo paso. En la **Figura 7.13** se muestra un diagrama simplificado del procesos de reformado térmico.

**Figura 7.13** Reformado térmico de gasolina y nafta.



N. de O.: Número de Octano.

Dos variantes del reformado son los procesos polyforming y reversión de gas.

### Reversión de gas y polyforming

Los gases que se obtienen del reformado y del craqueo contienen proporciones variables de hidrógeno, Metano, Etano, Propano, n-Butano, Isobutano, Etileno, Propileno, n-Buteno, 2-Buteno e Isobuteno. Estos gases se calientan a temperaturas de 316 a 593 °C y se comprimen a presiones que varían de 35 a 210  $kg_f/cm^2$ , favoreciendo con esto el craqueo de hidrocarburos gaseosos que al mezclarlos con naftas reformadas mejoran su número de octano. Los procesos de reversión de la mezcla nafta-gas y de polyforming de nafta, se diferencian por la forma en que se introducen en el horno la nafta y el gas.

- *Proceso de reversión.* Los gases ( $C_3$  y  $C_4$ ) se someten primero a una conversión parcial, antes de mezclarlos con la nafta precalentada. Las reacciones de reformado, polimerización y otras reacciones secundarias entre la nafta y el gas se llevan a cabo en una sección del horno. Vea la **Figura 7.14**.
- *Proceso de polyforming de nafta.* Se calienta la mezcla de nafta con los hidrocarburos ( $C_3$  y  $C_4$ ) y luego pasa por todo el serpentín del horno, de forma que las distintas reacciones progresan concurrentemente. Vea la **Figura 7.15**.



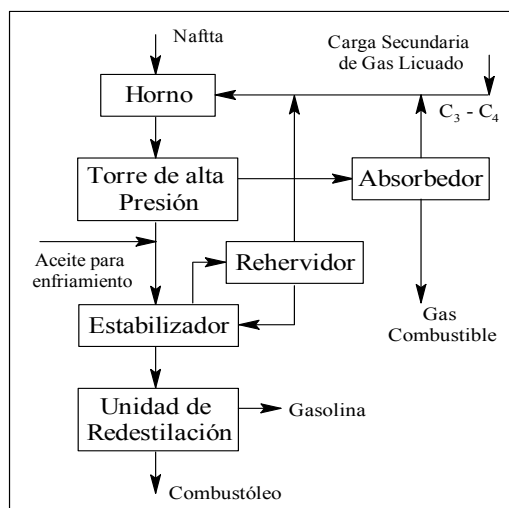


Figura 7.14 Diagrama de flujo para el reformado de nafta y de hidrocarburos gaseosos. Las fracciones C<sub>3</sub> y C<sub>4</sub> se llevan a hidrocarburos líquidos (reversión de gas).

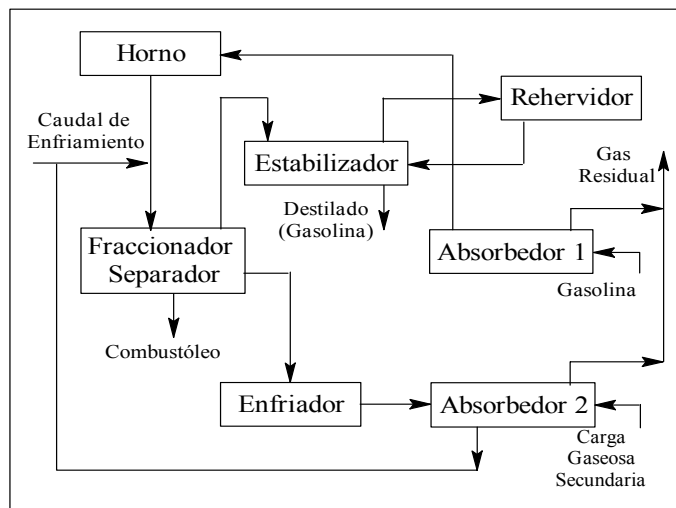


Figura 7.15 Diagrama de flujo de una unidad de polyforming, en la que se realiza simultáneamente el reformado de nafta y la conversión de gas.

### Craqueo en presencia de vapor de agua (Steam cracking)

Actualmente se le utiliza para producir hidrocarburos que se destinarán a procesos de síntesis en que se parte de aromáticos y olefinas. Ya no se utiliza para fabricación de gasolina. En la **Figura 7.16** se muestra un diagrama simplificado de este proceso. Los hidrocarburos que se pueden tratar por este proceso van desde el Etano al gasóleo ligero. El Etano, el Propano, la mezcla Propileno-Propano, y el Butano se tratan por este proceso para producir Etileno.

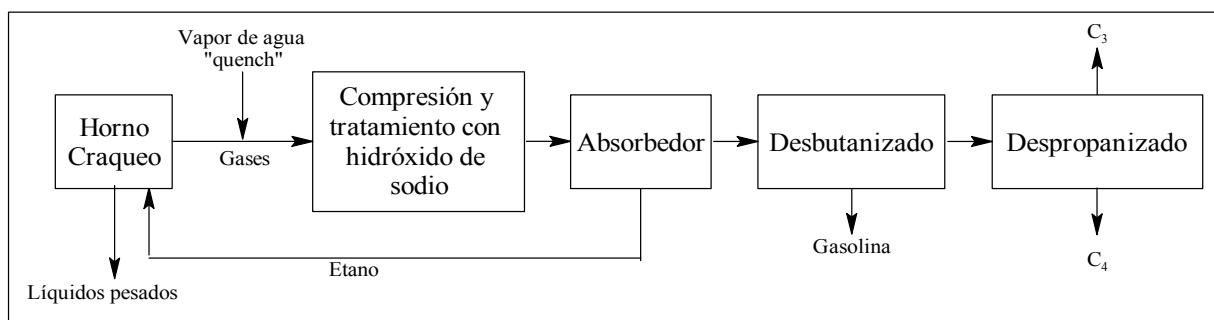


Figura 7.16 Craqueo en presencia de vapor de agua (Steam cracking).

La alimentación líquida o gaseosa atraviesa primeramente el horno de craqueo y a continuación los productos se enfrían bruscamente. Los productos líquidos pesados se extraen, mientras que los gaseosos primero se comprimen y luego se separan según los principales productos que se deseen (Etileno, Propileno, Butadieno). El horno es la parte esencial del proceso, debe alcanzar temperaturas elevadas en un tiempo muy corto. La temperatura a la salida del horno tampoco debe decrecer porque se detendrían las reacciones primarias de descomposición, disminuyendo la eficiencia del proceso y propiciando la formación de coque e hidrógeno (reacciones secundarias). Para enfriar los productos a la salida del horno y detener las

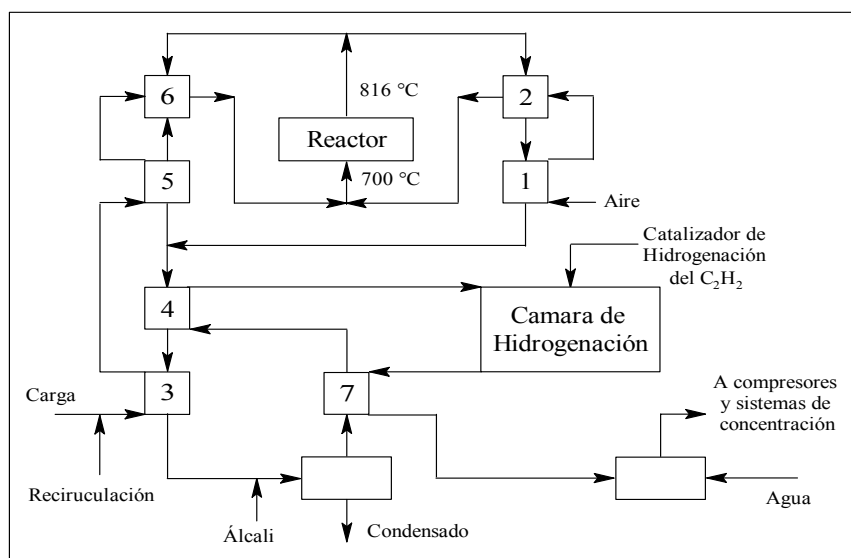
reacciones secundarias se inyecta vapor de agua, llamado “quench” (a temperatura baja de 370 °C).

**Craqueo de hidrocarburos puros (craqueo de gases)**

Las aplicaciones de este proceso dependen de la composición de la carga, por ejemplo si se parte de Etano, Propano o una mezcla de Metano, Etano y Propano en todos los casos, el proceso y el producto obtenido varía considerablemente.

Para ejemplificar este proceso, en la **Figura 7.17** se muestra un diagrama de flujo para la producción de Etileno. La pirólisis a alta temperatura del Etano y del Propano produce Etileno.

**Figura 7.17 Craqueo autotérmico para la producción de etileno.**



El hidrocarburo y el caudal de recirculación (si lo hay) se introducen en una serie de intercambiadores de calor, (3, 5 y 6 de la **Figura 7.17**) y el aire procedente de un compresor, (1 y 2), todos ellos calentados por el gas que sale del reactor. Los dos caudales se mezclan a la entrada del reactor. La mezcla se calienta rápidamente, después de lo cual la absorción de calor que se precisa para realizar la reacción de craqueo detiene la casi completa combustión y la temperatura desciende progresivamente a la salida del reactor. El gas que sale del reactor se divide en dos caudales, el principal pasa a través de los intercambiadores 6, 5, 4, y 3 y el secundario por los intercambiadores 1 y 2, después de lo cual se reúnen nuevamente. Los intercambiadores 4 y 7 se emplean para volver a calentar el caudal de gas efluente, después que se ha enfriado con agua para separar aldehídos y trazas de ácidos. Los gases pasan a la cámara de hidrogenación en la que el Acetileno se descompone en Etileno y las trazas de Butadieno en compuestos más saturados. Una pequeña inyección de álcali sirve para neutralizar las trazas de Ácido fórmico presentes en los gases.

Los procesos térmicos se utilizan todavía, y se van reemplazando, en cierto grado, por procesos que emplean catalizadores, tanto para acelerar como para encauzar las reacciones.

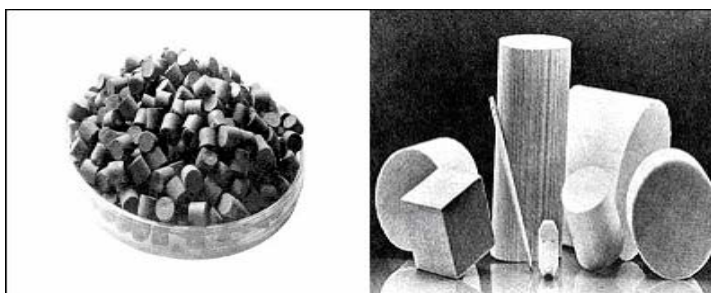
**PROCESOS DE DESCOMPOSICIÓN  
(PROCESOS CATALÍTICOS, SIN PRESENCIA DE HIDRÓGENO)**

En los procesos catalíticos, después de la ruptura de las moléculas por efecto térmico, el agrupamiento de los elementos insaturados puede activarse y controlarse selectivamente, utilizando catalizadores específicos que orientan y limitan las recombinaciones hacia formas moleculares de mucha importancia. Son de los procesos más importantes de la refinería, y los más utilizados para la conversión de aceites pesados en gasolina y productos ligeros.

Los procesos pueden clasificarse en unidades de lecho móvil o de lecho fluidizado. El proceso de craqueo catalítico Thermofor (CCT) es el representativo de las unidades de lecho móvil y el craqueo catalítico de lecho fluidizado (CCF) de las unidades de lecho fluidizado.

Los catalizadores utilizados en ambos procesos son similares y difieren en su configuración física. La unidad de lecho móvil utiliza bolitas o cilindros de un diámetro aproximado de 0.31 a 0.63 cm, el del lecho fluidizado utiliza partículas de 50  $\mu\text{m}$  (micras). Vea la **Figura 7.18**. En la **Tabla 7.11** se dan las características de algunos de los catalizadores empleados.

**Figura 7.18** Aspecto físico de soportes para catalizadores.



**Tabla 7.11 SELECTIVIDAD COMPARADA, CATALIZADOR.**

	Sílice-Alúmina	Sílice Natural	Sílice Magnesia	Sintético		Grado Natural	
				13 % Alúmina	Sílice Magnesia	53	SR
Conversión, %	60	60	60	60	60	60	60
Temperatura, °C	525	525	525	500	500	500	500
Relación C/O	9/12	7/10	6/10	-	-	-	-
Gasolina, % vol	45.5	47.8	56.2	46.9	57.2	49.3	49
Coque, % vol	2.9	3.1	2.9	3.4	3.4	3.6	3.4
Gas seco, % vol	9	8.7	6.2	6.4	5.0	7.0	6.8
Butano, % vol	7	4.8	3.6	9	5.1	6.9	7.8
Buteno, % vol	9	9.2	6.4	7	4.9	7.1	6.3
Número de octano de la gasolina							
RON sin Pb	95.0	93.0	91.5	93.7	90.3	89.9	92.8
MON sin Pb	81.6	79.8	79.2	81.0	78.6	79.2	80.5

**Nota:** RON= Research Octane Number  
MON= Motor Octane Number

Los valores de la **Tabla 7.11**, indican que el catalizador sílice alúmina tiene menor rendimiento en gasolina que el catalizador natural que, a su vez, es más débil que el sílice

magnesia; no obstante, el número de octano de la gasolina formada es más elevado y su concentración en olefinas es menor.

El proceso de craqueo produce carbón (coque), que permanece sobre las partículas del catalizador, bajando su actividad, por lo que es necesario regenerarlo. El catalizador que abandona el reactor se denomina catalizador “debilitado”, y contiene hidrocarburos adsorbidos en su superficie que se eliminan con vapor antes de que el catalizador entre en el regenerador. Como resultado, el catalizador se traslada del reactor al regenerador y de nuevo al reactor.

La eliminación de coque se lleva a cabo por combustión con aire. Se controla variando el caudal de aire caliente para obtener la relación deseada CO<sub>2</sub>/CO en los gases de combustión de la regeneración. El calor de combustión aumenta la temperatura del catalizador hasta 593.3 °C u 815.15 °C y la mayor parte de este calor lo transmite el catalizador a la materia prima que entra a la unidad de craqueo. El catalizador regenerado puede contener de 0.2 a 0.4 % en masa de coque residual. La reacción de craqueo es endotérmica y la regeneración es una reacción exotérmica.

Los gases de combustión que abandonan el regenerador contienen una gran cantidad de monóxido de carbono, el cual se quema en un horno (caldera de calor residual). Los gases calientes pueden utilizarse para generar vapor, para accionar turbinas de expansión para comprimir aire y para generar energía eléctrica.

En las **Tablas 7.12 a la 7.14** se dan algunas características generales de los catalizadores.

Clase de sólidos	Familias de reacciones	Ejemplos
Metales (Conductores)	Hidrogenaciones con reacciones Fisher-Tropsch Deshidrogenaciones Hidrogenólisis (síntesis de NH <sub>3</sub> ) Oxidaciones	Fe, Co, Ni Ru, Rh, Pd Ir, Pt Ag, Cu, Zn
Óxidos y sulfuros metálicos	Oxidaciones (incluye la del SO <sub>2</sub> ) Reducciones Desulfuraciones Deshidrogenaciones Ciclizaciones Hidrogenaciones	NiO, CuO, ZnO CoO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , MoO <sub>3</sub> WS <sub>2</sub> , MoS <sub>2</sub>
Óxidos aislantes. Catalizadores que poseen sitios ácidos en la mayoría de los casos.	Hidrataciones Deshidrataciones Isomerizaciones Polimerizaciones Alquilaciones Halogenación Transferencia de hidrógeno	Zeolitas intercambiadas SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> - MgO Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + (Cl o F) Ácidos soportados

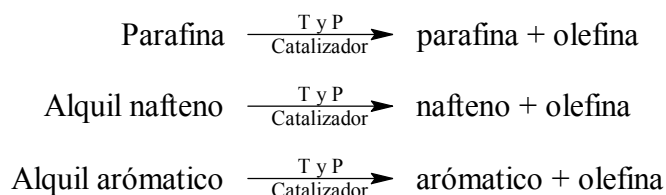
Clase	Escala de conductividad, (ohm-cm) <sup>-1</sup>	Ejemplos
Metales	10 <sup>6</sup> -10 <sup>4</sup>	Pt, Pd, Ni, etc y aleaciones
Semiconductores	10 <sup>3</sup> -10 <sup>9</sup>	Metaloides: Si, Ge
		Óxidos y sulfuros no estequiométricos: ZnO, Cu <sub>2</sub> O, NiO, ZnS
Aislantes	10 <sup>-9</sup> -10 <sup>-20</sup>	Óxidos estequiométricos: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO, etc

**Tabla 7.14 VENENOS DE CATALIZADORES SÓLIDOS EN REFINACIÓN Y PETROQUÍMICA.**

Veneno	Catalizador
Compuestos sulfurados, H <sub>2</sub> S	Catalizadores para: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Hidrogenaciones y deshidrogenaciones</li> <li>• Reformación e isomerización de gasolinas ligeras</li> <li>• Conversión de CO a baja temperatura, metanación, síntesis de Metanol y Amoniaco</li> </ul>
Compuestos nitrogenados orgánicos, NH <sub>3</sub>	Todos los catalizadores ácidos o bifuncionales. Reformación. Isomerización. Craqueo. Hidrocraqueo. Polimerización. Algunos catalizadores de hidrogenación
Compuestos oxigenados, H <sub>2</sub> O y O <sub>2</sub>	Catalizadores de reformación, isomerización, polimerización, alquilación
Compuestos aromáticos polinucleares	Catalizadores ácidos o bifuncionales
Compuestos asfálticos coloidales	Catalizadores para: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Hidrodesulfuración de fracciones pesadas y de resinas, hidrocrqueo, craqueo</li> </ul>
Metales: Ni, V, Na Ni Pb	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Catalizadores de hidrodesulfuración de residuos</li> <li>• Catalizadores de craqueo catalítico</li> <li>• Catalizadores de reformación</li> </ul>
Metaloides y halógenos	Catalizadores de conversión de CO a baja temperatura, de síntesis de CH <sub>3</sub> OH, de hidrogenaciones

### Reacciones de craqueo

Los productos formados en el craqueo catalítico son el resultado tanto de reacciones primarias como secundarias. Se designan como reacciones primarias aquellas que implican la escisión inicial del enlace carbono-carbono y la inmediata neutralización del ión carbonio (carbocationes). Las reacciones primarias se pueden representar como sigue:



### Craqueo catalítico en el lecho fluidizado (CCF)

Los procesos CCF emplean un catalizador con partículas muy finas que se comportan como un fluido cuando se airean con vapor. El catalizador fluidizado circula continuamente entre la zona de reacción y la zona de regeneración y actúa como vehículo para transferir el calor desde el regenerador a la alimentación y al reactor.

La mezcla de catalizador e hidrocarburos ascienden a lo largo del reactor. Las reacciones de craqueo empiezan cuando los hidrocarburos entran en contacto con el catalizador caliente en el reactor. Los vapores de hidrocarburos se envían a la columna de fraccionamiento para separar los productos líquidos y gaseosos.

Las **Figuras 19 y 20** muestran diagramas esquemáticos del reactor CCF y del regenerador característico y la **Figura 21** muestra un diagrama de flujo para una unidad de CCF modelo III.

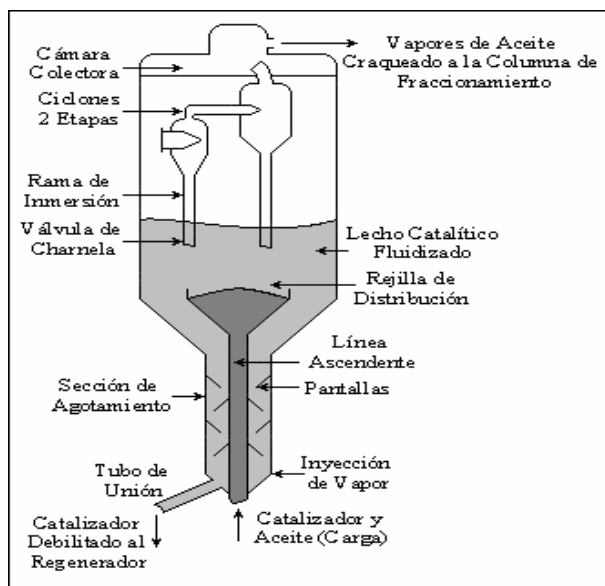


Figura 7.19 Reactor para CCF.

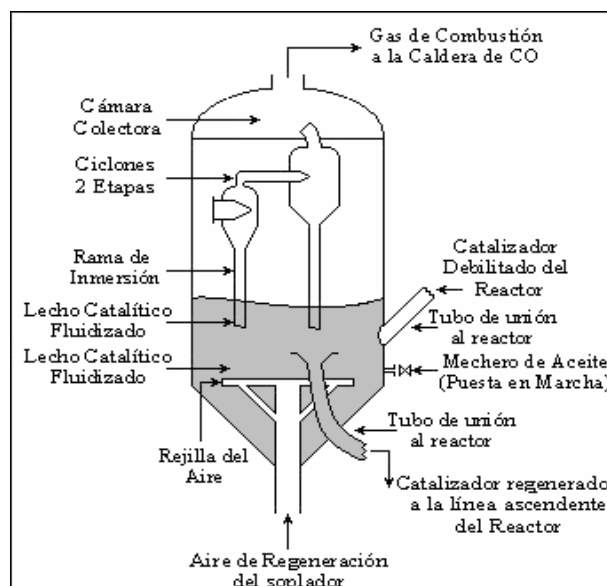


Figura 7.20 Regenerador para CCF.

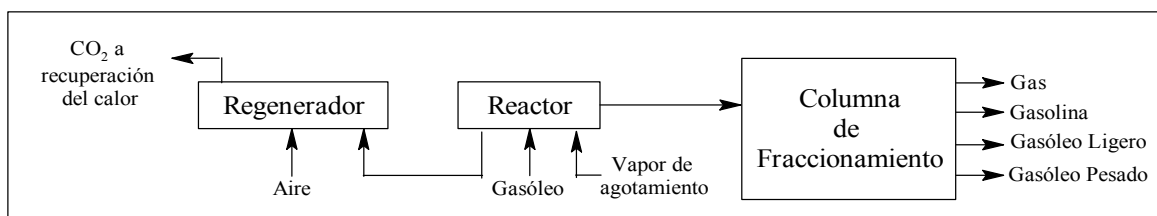
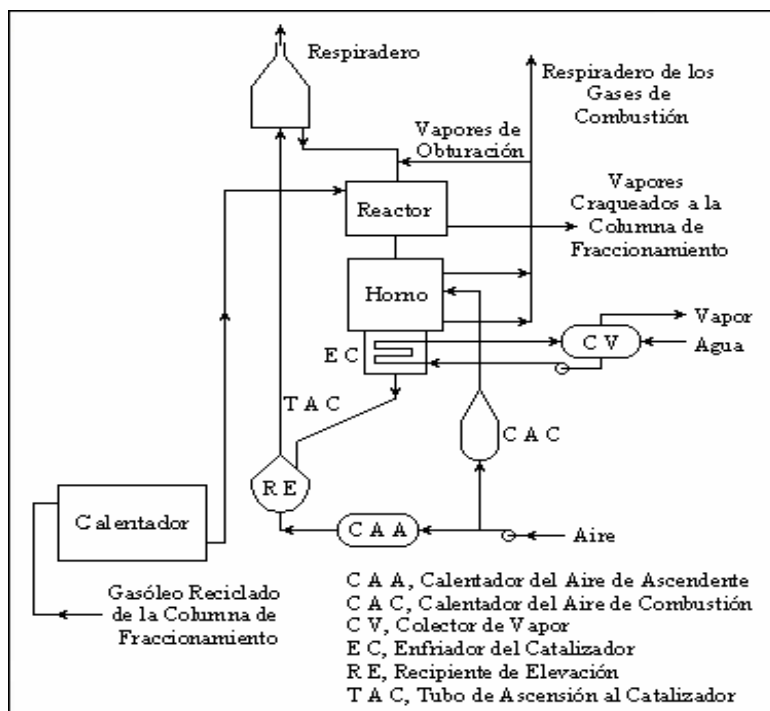


Figura 7.21 Diagrama de Flujo para la Unidad de CCF, Modelo III.

**Craqueo catalítico de lecho móvil. (Thermofor, CCT).**

En el proceso de CCT se utiliza un catalizador cuyas partículas son más gruesas y forman un lecho sólido continuo y móvil.

Figura 7.22 Craqueo catalítico Thermofoer (CCT).



El catalizador y los hidrocarburos descienden por el reactor en equicorriente hacia la zona de liberación de vapor en la base. En ella se sacan los productos y el catalizador agotado. Un flujo ascendente de vapor elimina los hidrocarburos atrapados en los huecos existentes entre las partículas y absorbidos sobre el catalizador. El vapor de agotamiento abandona el reactor con los productos hidrocarbonados. También se introduce un vapor de purga justo debajo del reactor que actúa como medio de cierre, y permite separar los vapores de hidrocarburo y evita que se mezclen con los gases de combustión del regenerador. El vapor que se purga fluye hacia abajo en equicorriente con el catalizador al regenerador. La **Figura 7.22** muestra un diagrama de flujo del proceso.

### Reformado catalítico

Se clasifican bajo la denominación de reformado a las operaciones, ya sean estrictamente térmicas o incluyan catalizadores, a las que se someten las naftas para producir gasolina de alto número de octano (92 a 100, método motor).

En el reformado catalítico, el cambio en el punto de ebullición de las materias que atraviesan la unidad es relativamente pequeño, ya que las moléculas hidrocarbonadas se reordenan para formar aromáticos de mayor octanaje. De esta forma el reformado catalítico aumenta principalmente el octanaje de la gasolina más que el de su rendimiento.



La materia prima es la gasolina de destilación ligera ( $C_7$ -82.2 °C), nafta, las naftas de coquización y de reducción de viscosidad, las de craqueo térmico (después de someterlas a un tratamiento previo con hidrógeno, para saturar olefinas), de bajo número de octano.

También es un proceso económico para producir aromáticos que se separan del efluente de la reacción con una unidad de extracción con disolventes, del tipo UDEX (separación de los hidrocarburos aromáticos, empleándose en la mayoría de los casos como disolvente una disolución acuosa de glicoles. Se realiza en tres pasos: extracción de aromáticos, fraccionamiento de aromáticos (Benceno, Tolueno, Xileno,  $C_9^+$ ) y regeneración y recuperación del disolvente).

*Las Materias primas* de los reformadores catalíticos se componen de cuatro grupos de hidrocarburos: parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos (PONA). Las materias primas y los productos tienen, por ejemplo, el siguiente análisis.

COMPONENTE	% VOLUMEN	
	Carga	Producto
Parafinas	45-55	30-50
Olefinas	0-2	0
Naftenos	30-40	5-10
Aromáticos	5-10	45-60

Las parafinas y los naftenos experimentan dos tipos de reacciones cuando se convierten en componentes de mayor octanaje: **ciclación e isomerización**. La facilidad y la probabilidad de ocurrencia de ambas aumentan con el número de átomos de carbono en las moléculas y es debido a esta razón que sólo se utilizan gasolinas directas pesadas como alimento al reformador ( $C_5$ -82.2 °C).

Las cuatro reacciones principales que tienen lugar durante el reformado, son las siguientes:

1. Deshidrogenación de naftenos a aromáticos.
2. Deshidrociclación de parafinas a aromáticos.
3. Isomerización
4. Craqueo con hidrógeno

➤ **Catalizadores de reformado**

Los catalizadores contienen platino soportado sobre una base de sílice-alumina. Otros combinan renio con platino para formar un catalizador estable, que permita operar a presiones más bajas. El platino se utiliza como zona catalítica para reacciones de hidrogenación y deshidrogenación y la alúmina clorada proporciona una zona ácida para las reacciones de isomerización, ciclación y craqueo con hidrógeno.

En un proceso a alta presión pueden procesarse hasta 200 barriles de carga por libra de catalizador, antes de que se precise una regeneración. La actividad del catalizador se puede restablecer por la oxidación a alta temperatura del carbón seguida de cloración, proceso conocido como *semirregenerador* y es capaz de operar en periodos de 6 a 24 meses entre regeneraciones.

La actividad del catalizador disminuye durante el periodo de funcionamiento, por lo que debe aumentarse la temperatura de la reacción a medida que el catalizador envejece y así mantener la operación.

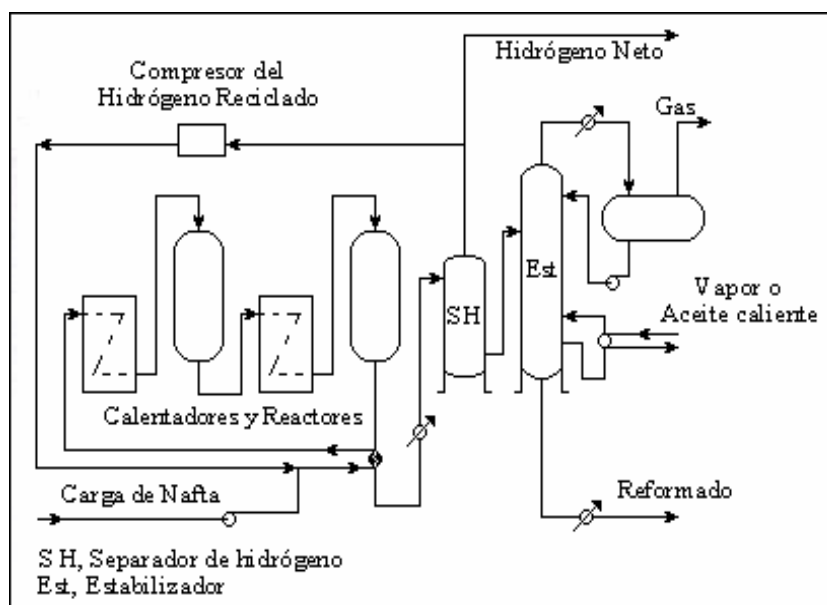
➤ **Procesos de reformado catalítico**

Los principales procesos de reformado catalítico son: Platforming, Powerforming (Exxon), Ultraforming, Huodriforming e Iso-Plus Huodriforming (Houdry), catalytic Reforming y Rheniforming (Chevron). Los procesos de reformado se clasifican en continuos, cíclicos y semirregeneradores.



- En los *procesos continuos* el equipo está diseñado para permitir el retiro y sustitución del catalizador durante el funcionamiento. El catalizador puede entonces regenerarse continuamente y mantenerse en un alto nivel de actividad.
- La *unidad semi regeneradora*, para minimizar los depósitos de coque y por consiguiente la pérdida de actividad del catalizador, usa caudales de reciclado y presiones de operación altas.
- El *proceso cíclico* se caracteriza por tener un reactor de reserva. En el caudal se puede regenerar el catalizador sin parar la unidad. Cuando la actividad del catalizador en uno de los reactores en funcionamiento cae por debajo del nivel deseado, el reactor se aísla del sistema y se regenera.
- El *proceso de Platforming* es característico de los procesos de semirregeneración y de las operaciones de reformado catalítico. La **Figura 7.23** muestra un diagrama simplificado de este proceso.

Figura 7.23 Reformado catalítico.

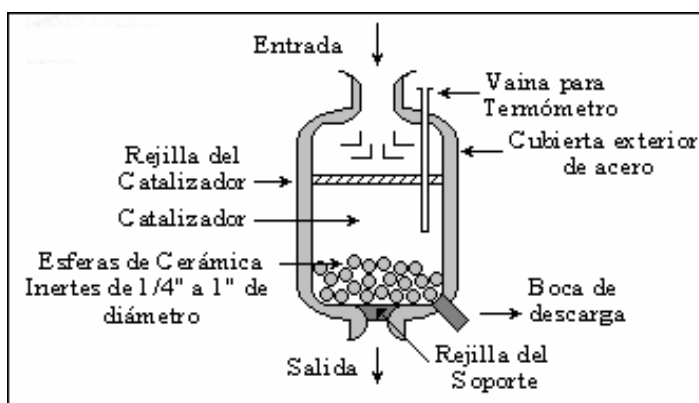


La nafta y el hidrógeno reciclado se calientan de 496 a 524 °C antes de entrar en el primer reactor. En el primer reactor la reacción principal es la deshidrogenación de naftenos a aromáticos. La reacción es fuertemente endotérmica, por lo que la temperatura desciende mucho. Para mantener la velocidad de reacción, los gases se calientan antes de pasar por el catalizador del segundo reactor.

La mezcla procedente del último reactor se enfría y los productos líquidos se condensan. Los gases ricos en hidrógeno se separan de la fase líquida en un separador de tambor. El líquido procedente del separador se envía a una columna de fraccionamiento para separar el Butano (desbutanizado).

Los reactores que se utilizan en el reformado catalítico varían en tamaños y detalles mecánicos, pero todos poseen aspectos básicos, tal como se muestra en la **Figura 7.24**.

Figura 7.24 Reactor característico de lecho catalítico fijo.



### Isomerización

El refinado de las fracciones obtenidas de la destilación del petróleo crudo se caracteriza por la introducción de nuevas tecnologías orientadas a satisfacer las exigencias de calidad cada vez mayores y, sobre todo, sujetas a la demanda del producto. Este es el caso del proceso de isomerización, que inicialmente se desarrolló para tratar la fracción C<sub>4</sub> y producir Isobutano. Al bajar la demanda de este producto, se aplicó a las fracciones C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> para mejorar el número de octano de la gasolina.

En la **Tabla 7.15** se muestran los datos relativos a los números de octano de las parafinas normales y ramificadas.

<b>Tabla 7.15 ÍNDICE DE OCTANO Y PUNTO DE EBULLICIÓN DE LOS HIDROCARBUROS PARAFÍNICOS C<sub>5</sub> Y C<sub>6</sub>.</b>				
	Nombre	Punto de ebullición [°C]	Número de octano	
			Research (sin plomo)	Motor (sin plomo)
C <sub>5</sub>	n-Pentano	36.00	61.7	61.9
	2-Metilbutano (Isopentano)	27.89	92.3	90.3
C <sub>6</sub>	n-Hexano	68.75	24.8	26.0
	2-Metilpentano (Isohexano)	60.30	73.4	73.5
	3-Metilpentano	63.23	74.5	74.3
	2,2-Dimetilbutano (Neohehexano)	49.73	91.8	93.4
	2,3-Dimetilbutano	57.99	103.4	94.3

El examen de la Tabla 7.15, muestra como reemplazando parafinas ligeras lineales por sus ramificadas se obtiene un importante aumento en su número de octano. La isomerización catalítica transforma alcanos de cadena lineal en ramificados.

#### ➤ Catalizadores empleados en isomerización

Para este tipo de reacción se utilizan los catalizadores que favorecen la formación de ión carbonio (carbocationes), es decir, los catalizadores de carácter ácido.

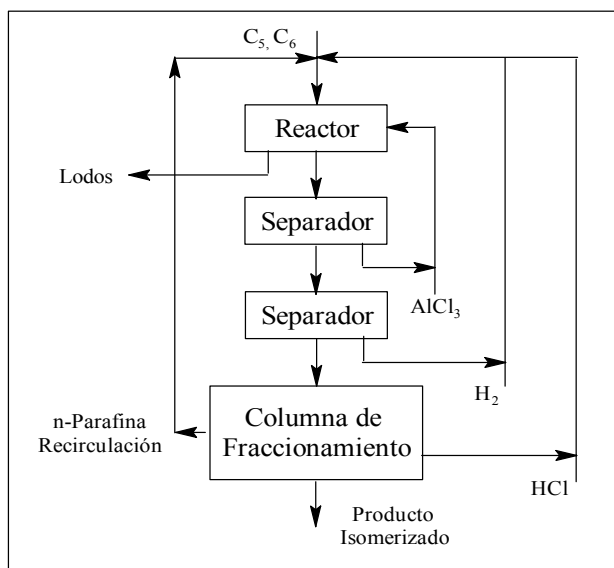
Se pueden utilizar catalizadores líquidos. -El más utilizado es el cloruro de aluminio ( $\text{AlCl}_3$ ), que generalmente se activa con ácido clorhídrico. Este catalizador, de carácter ácido muy marcado, actúa a temperaturas relativamente bajas, del orden de  $100\text{ }^\circ\text{C}$ -, o los catalizadores de hidrogenación con soporte ácido, del tipo de los catalizadores de reformado, de platino soportado sobre alúmina, alúmina más halógeno (flúor), o sílice-alúmina. De los dos tipos de catalizadores, el que más se utiliza es el de cloruro de aluminio.

**Procesos de isomerización**

En la **Tabla 7.16** se resumen los procesos de isomerización.

Tabla 7.16 PROCESOS DE ISOMERIZACIÓN.			
Nombre del proceso	Catalizador	Carga	Temperatura de operación [ $^\circ\text{C}$ ]
ISOMATE	Líquido	$\text{C}_4, \text{C}_5, \text{C}_6$	120
Shell Development Co.	Líquido	$\text{C}_5$	80 – 100
PENEX (UOP)	Pt/sílice-alúmina	$\text{C}_5, \text{C}_6$	370 – 480
Pentafining			430 – 480
Iso-Kell	Metal/sílice-alúmina	$\text{C}_5, \text{C}_6, \text{C}_7$	340 – 450
Isomerate			< 400

En la **Figura 7.25** se muestra un esquema simplificado de un proceso de isomerización con catalizador en fase líquida.



**Figura 7.25** Proceso de isomerización con  $\text{AlCl}_3$ .

**Deshidrogenación**

Durante cierto tiempo fue importante la producción de iso y n-Buteno por deshidrogenación del Butano. Posteriormente, se encontró un mayor déficit de Isobutano que de olefinas en la fabricación de Isooctano, por lo que la deshidrogenación del Butano a Buteno, prácticamente ha caído en desuso. Sin embargo, la necesidad de Butadieno para la fabricación de goma sintética hizo revivir el proceso.

En este proceso el Butano se calienta de 482 a 593 °C y se pone en contacto con un catalizador de óxido de cromo-alúmina, el catalizador debe regenerarse continuamente para separar el carbón depositado lo cual se lleva a cabo, por combustión en presencia de aire.

### **PROCESOS DE DESCOMPOSICIÓN (PROCESOS CATALÍTICOS EN PRESENCIA DE HIDRÓGENO)**

Los procesos catalíticos en presencia de hidrógeno se pueden dividir en dos tipos:

1. Aquellos que tienen como finalidad estabilizar catalíticamente a productos como olefinas, diolefinas inestables formadoras de goma, y a materias saturadas tales como parafinas.
2. El tratamiento con hidrógeno a fin de eliminar elementos como el azufre, nitrógeno, oxígeno, haluros y trazas de metales presentes en los hidrocarburos. Cuando el proceso se emplea específicamente para eliminar azufre, se denomina normalmente desulfuración con hidrógeno (siglas en inglés HDS). El hidrógeno da lugar a la eliminación del azufre en forma de sulfuro de hidrógeno, a la vez que se satura la parte hidrocarbonada de la molécula.

A estos procesos también se les conoce con el nombre genérico de hidrorrefino. Se aplican a un amplio sector de materias primas que abarca desde la nafta al crudo reducido.

#### **Craqueo hidrogenante (Hydrocracking)**

Como el craqueo catalítico, el hidrocraqueo convierte las fracciones hidrocarbonadas de alto punto de ebullición y bajo precio, en fracciones ligeras de alto valor económico.

Este proceso tiene propiedades muy características:

1. El hidrógeno aumenta la actividad catalítica y permite trabajar a temperaturas bajas.
2. El depósito de carbón y la regeneración de catalizador es despreciable
3. Permite tratar destilados medios y pesados (naftas pesadas, queroseno),
4. Los productos de reacción son saturados y predominan las cadenas ramificadas.

El costo de este proceso está ligado, principalmente, al precio del hidrógeno y a la demanda de los productos. La fuente más indicada de hidrógeno es el procedente del reformado catalítico. En ausencia de este proceso, a menos que la refinería sea muy grande, se puede producir hidrógeno a un precio relativamente bajo.

#### **➤ Catalizadores**

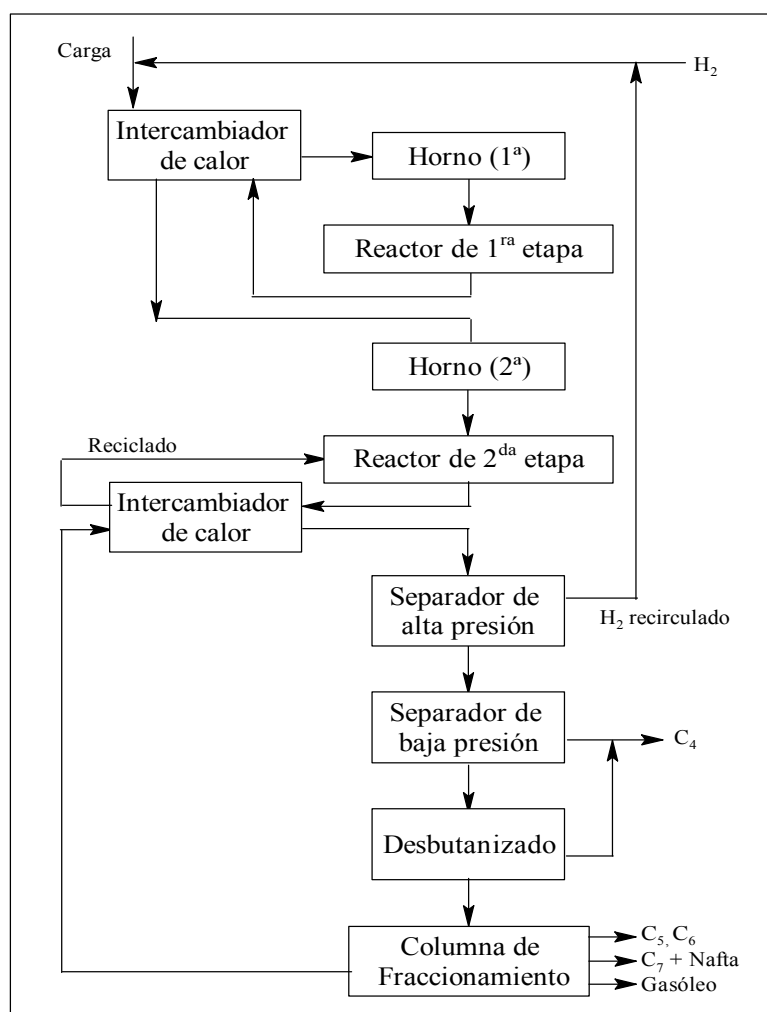
Los catalizadores pueden ser de dos tipos:

1. *Metal/soporte ácido*. Los soportes empleados son generalmente sílice-alúmina, alumina adicionada con halógeno (concretamente F), o tamices moleculares. El metal puede ser platino, níquel o cobalto.
2. *Óxidos o sulfuros/soporte ácido*. Los óxidos o sulfuros son los de molibdeno, tungsteno, níquel o cobalto.

➤ **Procesos de hidrocraqueo**

Dependiendo de la materia prima y del producto deseado, el proceso se realiza en una o dos etapas (en este último se requiere más equipo). La **Figura 7.26** presenta un diagrama de flujo en dos etapas y en la **Tabla 7.18** se muestra, según la materia prima, el tipo de producto obtenido.

**Figura 7.26** Proceso de craqueo en dos etapas.



<b>Tabla 7.17 MATERIAS PRIMAS Y PRODUCTOS DE UN PROCESO DE HIDROCRAQUEO.</b>		
<b>Materia prima</b>	<b>Producto</b>	<b>Etapas necesarias</b>
Gasóleo de vacío	Gasóleo ligero y queroseno	Una
C <sub>5</sub> , C <sub>6</sub> , C <sub>7</sub>	85 a 95% de i-C <sub>5</sub> > 95% de i-C <sub>6</sub>	Dos
Gasolina de destilación directa (C <sub>7</sub> -150 °C)	C <sub>1</sub> , C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> n-C <sub>4</sub> , i-C <sub>4</sub> , n-C <sub>5</sub> , i-C <sub>5</sub> , n-C <sub>6</sub> , i-C <sub>6</sub> , Metilciclopentano, Ciclohexano, C <sub>7</sub> .	Dos

**Tratamiento con hidrógeno. (Hydrotreating)**

Las reacciones del tratamiento con hidrógeno se caracterizan esencialmente por la ruptura de los enlaces C-S, C-N, C-O, conduciendo a la formación de hidrocarburos saturados y eliminando al S, N y O en forma de H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O, respectivamente. La estequiometría de estas reacciones varía con el tipo de hidrocarburos presentes en la materia prima.

Los parámetros característicos de proceso en las operaciones de tratamiento con hidrógeno son:

PARAMETRO	VALOR
Temperatura, °C	600-800
Presión, Puig	7.04-211.26
Hidrógeno, (mft3s/barril de carga)/barril de carga	
Reciclado	2000
Consumo	200-800
Velocidad espacial (VEHL)	1.5-8.0

➤ **Catalizadores utilizados en el tratamiento con hidrógeno**

Los catalizadores que se emplean son los óxidos de cobalto y molibdeno sobre alúmina, óxido de níquel, tiomolibdato de níquel, sulfuro de tungsteno y níquel, y pentóxido de vanadio sobre alumina. El catalizador de óxidos de cobalto y molibdeno sobre alúmina es el de uso mas general hoy en día, se ha encontrado que es altamente selectivo, fácil de regenerar y resistente al envenenamiento. Si la cantidad de nitrógeno a eliminar es alta, los catalizadores formados por compuestos de níquel-cobalto-molibdeno o de níquel-molibdeno con soporte de alúmina, son las más utilizados.

El nitrógeno es mas difícil de eliminar normalmente de las corrientes de hidrocarburo que el azufre y cualquier tratamiento que reduzca el exceso de concentración de nitrógeno a un nivel satisfactorio, eliminará efectivamente el exceso de azufre.

La **Figura 7.27** muestra una unidad característica de tratamiento con hidrógeno.

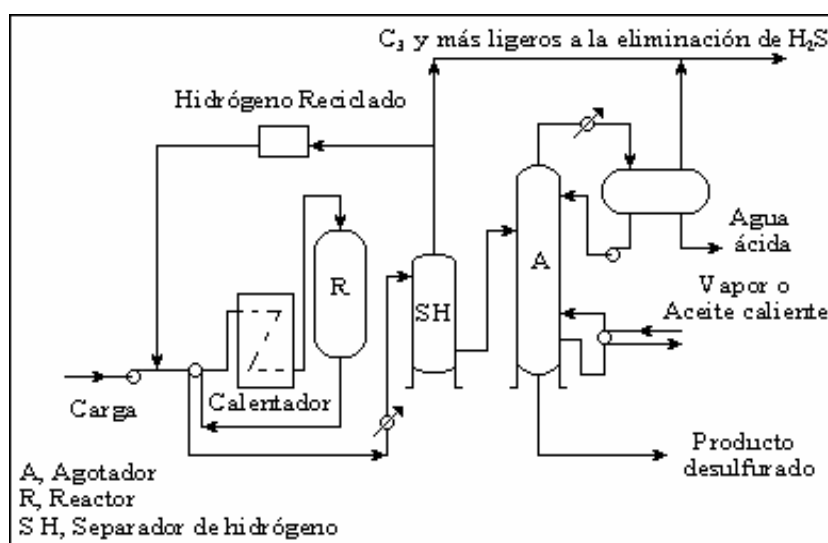


Figura 7.27 Proceso catalítico para desulfurar con hidrógeno.

Los hidrocarburos se mezclan con el gas hidrógeno antes de calentarse a la temperatura adecuada de entrada al reactor. La mayoría de las reacciones de tratamiento con hidrógeno se llevan a cabo por debajo de los 427 °C para minimizar el craqueo. La mezcla hidrocarburo gas se calienta generalmente de 260 a 427 °C para entrar por la parte superior del reactor de lecho fijo.

El hidrógeno, en presencia del catalizador de óxido metálico, reacciona con los hidrocarburos para separar el azufre y el nitrógeno, como sulfuro de hidrógeno y amoníaco respectivamente, y dar hidrocarburos saturados y metales libres. El efluente del reactor se enfría antes de entrar en el separador para separar el hidrógeno del producto desulfurado.

El hidrocarburo desulfurado y desnitrógeno entra a la torre de agotamiento para separar gas remanente. El gas se trata para eliminar el H<sub>2</sub>S y el NH<sub>3</sub> y recuperar el hidrógeno, que se recicla.

La **Tabla 7.18**, muestra un resumen de varios procesos de craqueo con hidrógeno.

<b>Tabla 7.18 PROCESOS DE CRAQUEO CON HIDRÓGENO.</b>	
<b>Proceso</b>	<b>Compañía</b>
Isomax (12)	Standard Oil Co. (Calif). Y UOP.
Unicracking/JHC (11)	Union Oil Co. y Esso Research and Engineering Co.
H-G hydrocracking (1)	Gulf Oil Co. Houdry Process.
Ultracracking (2)	Standard Oil Co. (Indiana).
Hy-C, H-Oil (5)	Hydrocarbon Research, Inc. y Cities Service Research.
Shell	Shell Development Co.
BASF-IFP hydrocracking	Bedische Anilin und Soda Fabrik y Institut Francais Pétrole.

**PARTE III. PROCESOS DE TRATAMIENTO FÍSICO Y QUÍMICO**

De las fracciones obtenidas de la destilación del petróleo crudo y de los procesos de transformación, en general puede ser necesario separar alguno de los siguientes productos:

1. *El agua*, para evitar la corrosión u otros efectos en los procesos subsecuentes, por ejemplo, en el proceso Edeleanu.
2. *Compuestos sulfurados*.
  - A. El olor desagradable de los destilados por la presencia de mercaptanos y del sulfuro de hidrógeno.
  - B. La corrosión en tanques de almacenamiento, líneas, tubos de hornos, columnas y equipo de recuperación de calor, en parte por la presencia de sulfuro de hidrógeno.
  - C. Compuestos sulfurados como tiofenoles y mercaptanos y el azufre, en los productos de craqueo actúan como aceleradores en la disminución de la estabilidad del color, promoviendo por esto la formación de gomas y resinas
  - D. Los compuestos de azufre en la gasolina reducen el número de octano y disminuyen la susceptibilidad al Tetraetilo de plomo.
  - E. Las propiedades lampantes del queroseno resultan afectadas por la presencia de azufre y sus compuestos.
  - F. La presencia de sulfuro de hidrógeno, mercaptanos y compuestos de azufre es generalmente indeseable en las cargas de algunos procesos catalíticos.
3. *Compuestos oxigenados*. Los ácidos nafténicos son corrosivos para el equipo, especialmente si son de baja masa molar, y a temperaturas superiores a 120 °C promueven la tendencia a la emulsión, inestabilidad del color y al oxígeno, la formación de gomas, y tienen un olor indeseable.
4. *Gomas*. Las gomas se encuentran principalmente en los productos de craqueo, estando libres de ellas los productos de destilación directa. Éstas se depositan en tanques de almacenamiento, tuberías, carburadores y dejan residuos en las partes calientes de las máquinas de combustión interna. La formación de gomas (en gasolinas) puede interpretarse como una reacción en cadena, en la que participan los hidrocarburos más reactivos, como las olefinas (sobre todo las olefinas cíclicas y las diolefinas conjugadas), vía formación de peróxidos. La formación de gomas parece acelerarse en la presencia de azufre, polisulfuros, materiales ácidos y contaminantes metálicos. Por ejemplo, a la gasolina de craqueo catalítico,



se sabe que los tiofenos son perjudiciales como consecuencia de la formación de compuestos viscosos por reacciones con ciertas olefinas.

5. *Compuestos nitrogenados*. Algunos crudos contienen trazas de estos compuestos, aunque si están presentes en las fracciones de elevada masa molar, pueden romperse por craqueo y dar amoniaco, aminas, etc. Pueden ser causa de la pérdida de actividad de los catalizadores en los procesos subsecuentes.
6. *Los compuestos inestables al calor, la luz, y la oxidación*, probablemente son de origen aromático complejo y, en los productos de craqueo, de estructura olefínica o diolefínica. La eliminación de estos productos evita el oscurecimiento del color en el almacenamiento y la formación de gomas y lodos.
7. *Fracciones de hidrocarburos ligeros (aromáticos, asfaltos y resinas)*. Puede requerirse la separación de los hidrocarburos aromáticos para obtener fracciones libres de aromáticos para ser usados en disolventes, aceites insecticidas para la agricultura, o para mejorar las propiedades lampantes de las naftas, querosenos y diesel.
8. *Parafinas*, es deseable eliminarlas de los destilados ligeros, por ejemplo, en los gasóleos pesados, por la turbidez que se produce a baja temperatura o por su bajo punto de congelación. En los aceites lubricantes se extraen las parafinas por su efecto sobre el punto de congelación, pues impediría el flujo o lo dificultaría según la temperatura de trabajo. Asimismo es conveniente eliminar el aceite de la parafina para mejorar su color, apariencia, olor, sabor, plasticidad y punto de reblandecimiento.

Los procesos que se utilizan para eliminar estas impurezas son de dos tipos, los de tratamiento químico y los de tratamiento físico.

### TRATAMIENTO QUÍMICO

Los procesos que generalmente se aplican son:

- Tratamiento con ácido sulfúrico.
- Tratamiento con hidróxido de sodio (con sosa cáustica).
- Procesos de endulzamiento: proceso Shell-Solutizer, proceso Doctor, tratamiento con hipoclorito de sodio (NaClO), tratamiento con cloruro cúprico (CuCl<sub>2</sub>), proceso Solutizer oxidante, procesos catalíticos (craqueo catalítico, hydrocracking; reformacion de naftas, hydroforming: hidrodesulfuración HDS, hydrofining).
- Procesos regeneradores para eliminar H<sub>2</sub>S, O, CO<sub>2</sub>.
  1. Girbotol (Monoetanolamina, Dietanolamina, Trietanolamina; MEA, DEA, TEA).

2. Alkazid (Acetato dimetilaminopotásico, Propionato dimetilaminopotásico).
3. Fluor-solvent (Carbonato de propileno).

Algunos de estos procesos se describen a continuación.

### Ácido Sulfúrico

El tratamiento con ácido atacará la mayor parte de los componentes de los aceites; la acción del ácido es frecuentemente tanto física como química.

*El tratamiento ácido de las gasolinas, (periódico o continuo).* La gasolina de destilación directa debe tratarse para mejorar su color, extraer los aromáticos, eliminar las bases nitrogenadas, separar parcialmente los fenoles, oxidar los mercaptanos y disolver parcialmente los disulfuros y tiofenos.

Además de las razones anteriores, las gasolinas de craqueo térmico se tratan para eliminar los dienos y reducir el contenido en gomas; normalmente se requiere entonces una redestilación para separar los ésteres y los polímeros. La oxidación de los mercaptanos (endulzamiento), raramente se consigue con ácido solo; para esto se requiere un tratamiento secundario, por ejemplo, tratamiento Doctor. En las gasolinas de destilación directa se emplea no más de un 1 % de ácido; para las gasolinas de craqueo, un 2 % en peso, y puede llegarse hasta el tratamiento con un 30 % si se requieren naftas o querosenos de bajo contenido aromático.

*El tratamiento ácido del queroseno* se realiza para eliminar los aromáticos, para mejorar las cualidades lampantes o para conseguir una base adecuada para insecticidas agrícolas o ganaderos. Este tratamiento puede reducirse por un previo tratamiento con disolventes (dióxido de azufre).

*Los aceites combustibles destilados* sufren un ligero tratamiento para mejorar su color, olor y estabilidad. Este tratamiento va siempre seguido de un lavado con sosa cáustica para eliminar la acidez residual. El refino ácido de los lubricantes mejorara su olor, color, estabilidad al calor, a la oxidación y dará la resistencia a la formación de lodos, y aunque el tratamiento conduce invariablemente a una disminución de la viscosidad, se obtiene normalmente alguna ligera mejora en el índice de viscosidad.

### Hidróxido de sodio (sosa cáustica)

Se emplea hidróxido de sodio y óxido de calcio (cal) para eliminar los constituyentes ácidos que están presentes en las fracciones del petróleo y los que se han añadido en una fase precisa del refino, por ejemplo, el ácido sulfúrico.

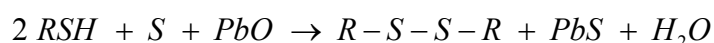
Las soluciones de hidróxido de sodio se emplean para gas o gas licuado que sólo tienen pequeñas cantidades de H<sub>2</sub>O o para un tratamiento posterior a la eliminación de H<sub>2</sub>O por los procesos con fosfato o **Girbotol**. Estas soluciones alcalinas pueden convertirse casi íntegramente en NaHS, antes de que se precise reemplazarlas. De forma semejante pueden lavarse las gasolinas antes del endulzamiento para eliminar mercaptanos. Cuando la solución de hidróxido de sodio se ha agotado no puede ser regenerada y debe desecharse.

Los ácidos orgánicos pueden también eliminarse por aplicación de soluciones alcalinas, en particular los ácidos nafténicos. Debido a su masa molar, estos ácidos se encuentran principalmente en el queroseno, en el gas oil (gasóleo) y en las fracciones más pesadas del petróleo crudo.

También se emplea en las refinerías el amoníaco, principalmente para su inyección en las líneas de vapores que entran en los condensadores, con el fin de evitar la corrosión de los tubos y las carcazas. Normalmente estos vapores van acompañados de vapor de agua, de forma que las sales amoniacaes pueden extraerse junto con la capa acuosa subyacente en los recipientes acumuladores. Además de estas soluciones se emplean soluciones alcalinas tales como solución Doctor y de hipoclorito.

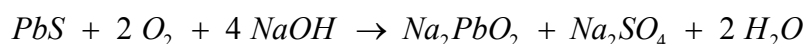
### Proceso Doctor

Consiste en el tratamiento de los hidrocarburos con solución de monóxido de plomo (litargirio) en hidróxido de sodio, en presencia de una mínima cantidad de azufre; el resultado es la conversión de los alquil mercaptanos en dialquil disulfuros. La reacción se esquematiza a continuación, aún cuando en realidad sea más complicada.



Este proceso mejora el olor, pero no reduce el contenido en azufre. La reacción se mejora con las temperaturas comprendidas entre 30 a 40 °C, aunque pueden emplearse temperaturas más bajas que los rangos de craqueo. Cuando se completa la reacción, la mezcla se rompe claramente, separándose las dos fases y cayendo los sulfuros a la capa inferior.

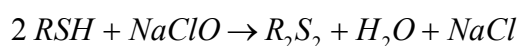
La fase alcalina, de color negruzco por la presencia del sulfuro de plomo, procedente de la reacción Doctor puede regenerarse soplando aire caliente (80 a 110 °C); el sulfuro de plomo se disuelve como plumbito de sodio y la correspondiente cantidad de hidróxido de sodio pasa a sulfato o tiosulfato:



La cantidad de aire que se requiere para la oxidación disminuye cuando la temperatura y la presión aumentan. Como resultado de la anterior reacción, el contenido en hidróxido de sodio tiene que reforzarse periódicamente y eventualmente parte de la solución debe drenarse debido al aumento de sales de sodio. La concentración de la solución Doctor empleada varía ampliamente, pero es normal un valor del 2 % de PbO y un 15 % en masa de NaOH.

Los querosenos también se tratan por el proceso Doctor y ocasionalmente los gasóleos, pero la reacción puede presentar dificultades con estos materiales de masa molar más elevada.

**Tratamiento con hipoclorito.** Este método se emplea para oxidar los mercaptanos a disulfuros por medio del hipoclorito:



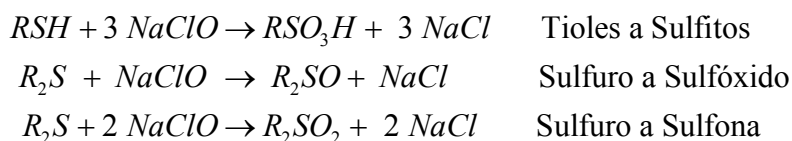
El tratamiento puede ser discontinuo en agitadores, o continuo, utilizando la misma planta y equipo (sistema mezclador-sedimentador) del proceso Doctor.

La acción del hipoclorito depende del tipo y masa molar de los compuestos de azufre, de la alcalinidad libre de la solución, de la concentración de cloruro disponible y del exceso teórico sobre la cantidad requerida, y del tiempo e intensidad del contacto.

La disolución y el exceso de alcalinidad impiden la cloración de los hidrocarburos; la concentración media del hipoclorito debe ser 0.5 N, con un exceso de 3 g de NaOH por litro.

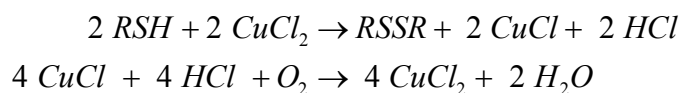
Aún en condiciones óptimas, el consumo de hipoclorito puede exceder considerablemente del teórico para la conversión de mercaptanos a disulfuros.

Las siguientes reacciones secundarias son las que originan la oxidación de los mercaptanos a compuestos sulfúricos y la oxidación de los sulfuros a sulfóxidos y sulfonas:



Por estas razones el tratamiento de las gasolinas con hipoclorito se restringe, aunque no siempre, a productos de destilación directa o ligeramente reformados de bajo contenido en mercaptanos. Es esencial un lavado previo con sosa cáustica para eliminar el sulfuro de hidrógeno o el azufre libre que pueda formarse.

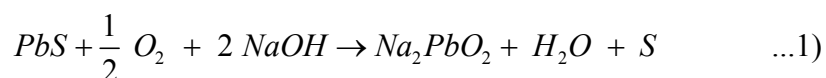
**Tratamiento con cobre.** Los diferentes procesos que utilizan el cobre aprovechan el cambio del ion cúprico a cuproso para oxidar los mercaptanos. Por ejemplo:



En la mayor parte de las aplicaciones, la presencia de aire (oxígeno) favorece continuamente la transición del ion cobre. Por ejemplo, en el proceso **PERCO** la regeneración se verifica en un recipiente independiente fuera del contacto con los hidrocarburos. Las pérdidas de sales de cobre son normalmente pequeñas, pero en vista del marcado efecto pernicioso que producen las trazas de cobre sobre la gasolina, se le da un tratamiento con agua, hidróxido de sodio, o sulfuro de sodio.

El sulfuro de hidrógeno y la sosa arrastrada deben eliminarse de la carga de hidrocarburos y el agua debe extraerse cuidadosamente.

**Tratamiento con sulfuro de plomo.** El sulfuro de plomo en suspensión de hidróxido de sodio se mezcla con los hidrocarburos y aire. Las reacciones que se producen son:



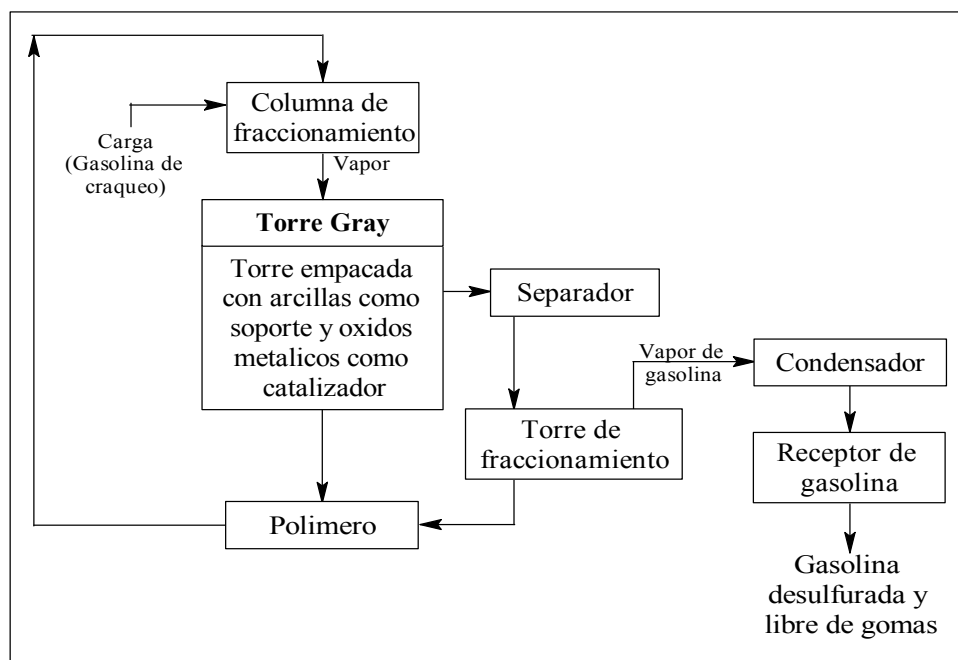
El proceso funciona mejor con carga de destilación directa de bajo contenido en mercaptanos dado que causa bastante formación de azufre (ecuación 1), y la gasolina tratada puede volverse corrosiva.

**Tratamiento con arcillas.** Produce la polimerización de los hidrocarburos no saturados inconvenientes y mejora la estabilidad a la oxidación y a la formación de gomas. La acción de las arcillas es moderada y más selectiva que la del ácido sulfúrico, y las pérdidas son menores (0.5 a 1.0 %, en comparación con 3 a 5 %). Esta forma de refinación no afecta el contenido en azufre de las gasolinas de craqueo, ni la presencia de productos sulfurados afecta a la acción de las arcillas. Sin embargo, la acción desulfurante puede ser promovida por la incorporación de ciertos óxidos metálicos a las arcillas naturales. En determinadas cargas, por ejemplo, naftas de destilación directa y gasóleos, puede conseguirse alguna desulfuración a temperaturas un poco superiores a las empleadas normalmente en la polimerización (100 °C o más).

- *En el Proceso Gray en fase vapor*, para tratamiento de las gasolinas de craqueo (vea la **Figura 7.28**), los vapores se ponen en contacto con la arcilla entre el fraccionador principal de la planta y los condensadores, a temperaturas que se aproximan al punto de rocío. Los

residuos del destilado pesado se condensan y lavan las columnas de polímeros. Los vapores que salen por la parte alta se fraccionan y los residuos pesados, más el polímero, pueden retornar a la carga o salir con el residuo.

Figura 7.28 Proceso Gray en fase vapor.



- **En el proceso PERCO de desulfuración**, los vapores de la gasolina son sobrecalentados a 400 °C, pasando a través de una capa de bauxita en pedazos gruesos a una presión de 3.5 kgf/cm<sup>2</sup>. Los mercaptanos, los disulfuros y los sulfuros se reducen a sulfuro de hidrógeno. Este proceso puede aplicarse tanto a cargas de destilación directa como a las de craqueo. Se alcanzan notables mejoras en el número de octano con o sin tetraetilo plomo. Se han registrado vidas de catalizador tan elevadas como 1000 Toneladas de gasolina por Tonelada de bauxita. Con cargas de craqueo, la vida del catalizador es menor y no se practican métodos de regeneración.

### TRATAMIENTO FÍSICO

Los procesos que normalmente se aplican son:

1. Adsorción (Refinación física con sólidos).
2. Extracción por disolventes.

#### Método de refinación física con sólidos

Los adsorbentes utilizados industrialmente se presentan en forma de sólidos, generalmente porosos, granulados o en polvo. El tamaño de estas partículas afecta el proceso de adsorción. En

general, su comportamiento sigue la pauta de la isoterma de Freundlich, o bien la relación de Langmuir.

Los principales adsorbentes utilizados en la industria del petróleo son:

1. **Arcillas (Tierras) para el tratamiento de aceites.** Estos adsorbentes se destinan al tratamiento de acabado de los aceites, que permite mejorar sus cualidades de diferente manera: decoloración, eliminación de los productos fácilmente oxidables, neutralización (para los aceites refinados con ácido).

Se distingue entre las (tierras) arcillas naturales y las activadas. Las primeras, también llamadas tierras de batán, son arcillas naturales (atapulgita, algunas montmorillonitas) o bauxitas, que poseen, una vez secas hasta un grado de humedad conveniente, un poder decolorante que depende de su composición. Las segundas son arcillas de la familia de la montmorillonita, que se someten a un tratamiento ácido (sulfúrico o clorhídrico) que permite eliminar las sales alcalinas y alcalinotérreas, confiriendo a las arcillas su poder adsorbente.

Las arcillas naturales se usan sobre todo en percolación y se regeneran por combustión de los hidrocarburos adsorbidos en presencia de un gran exceso de aire, mientras que las arcillas activadas se aplican al tratamiento por contacto de redestilación en torres empacadas con arcilla. En este caso no se regeneran después de utilizadas.

2. **Alúmina activada.** La alúmina activada se obtiene deshidratando térmicamente a la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Este adsorbente es estable hasta 500 °C. Su regeneración se hace por vía térmica (entre 200 y 250 °C). Se utiliza sobre todo para el secado en lecho fluido de los gases.
3. **Carbón activado.** Este adsorbente puede prepararse a partir de un cierto número de materias primas, entre las cuales se encuentra la cáscara de nuez (el tratamiento se efectúa por vía térmica en ausencia de aire) y el carbón. En el caso del carbón se efectúa la activación con vapor de agua a alta temperatura. Esta activación puede hacerse igualmente reemplazando el vapor de agua con cloruro de cinc, cloruro de magnesio o ácido fosfórico. De una manera general, la activación de un adsorbente consiste en la eliminación, por su tratamiento químico y térmico, de las sustancias que bloquean parcialmente los poros, o de una parte del adsorbente mismo, creando así nuevos poros. En cualquier caso se aumenta considerablemente la superficie adsorbente. Existe una gran variedad de presentaciones, generalmente, en forma de granulados. La temperatura de uso no debe sobrepasar los 150 °C (particularmente durante la regeneración con vapor de agua).

Se utilizan sobre todo en la recuperación de disolventes. También se han utilizado en la separación de Etano-Etileno.

4. **Gel de sílice.** Se obtiene neutralizando una disolución de silicato de sodio con un ácido inorgánico diluido. Se forma un gel que se lava para retirarle las sales formadas durante la

neutralización, luego se deseca y calcina. El producto obtenido contiene 92 % de sílice, 6 % de agua y 2 % de sales minerales residuales y la presentación más usual es en forma granulada, translúcidos. El gel de sílice es estable hasta 400 °C y se regenera entre 120 y 250 °C. Se le utiliza principalmente para el secado de aire y de gases.

En comparación con la tierra (arcilla), la alúmina activada y el carbón activado, el gel de sílice es el que presenta mayor absorción de agua (a presiones bajas). Adsorbe menos hidrocarburos que el carbón activado y se obtiene una mejor separación, como sucede en el caso de las mezclas Etano-Etileno.

En la **Tabla 7.19** se presentan algunas propiedades típicas de estos adsorbentes.

Propiedad	Adsorbente		
	Alúmina activada	Carbón activado	Gel de sílice.
Tamaño de partícula (mm)	0.8 a 12	1 a 6	
Masa específica global (g/cm <sup>3</sup> )	≅ 1	≅ 0.7	≅ 1.1
Calor específico (cal/gΔ°C).	0.21	0.3	0.26
Volumen de los poros (cm <sup>3</sup> /g)	0.35	0.6	0.37
Superficie específica (m <sup>2</sup> /g)	290	1000	700
Diámetro medio de los poros (nm)	48	24	21

- Tamices moleculares.** Son cristales porosos de sílico-aluminatos, alcalinos o alcalinotérreos. Su sistema cristalino es tal que, previa eliminación del agua de cristalización, a temperaturas elevadas conserva una estructura constituida por una red de cavidades de igual diámetro, unidas entre sí, y con poros de tamaño uniforme. El diámetro efectivo varía, según el tipo de tamiz. Se les prepara por cristalización hidrotermal, a partir de gel de silicato de alúmina, entre 20 y 175 °C. Los cristales que se obtienen se desecan dentro del mismo intervalo de temperatura. La activación (eliminación de agua contenida en las cavidades) se efectúa entre 400 y 600 °C. Se presenta en forma de polvo cristalino o como granulado (se tratan previamente para aglomerarlos. La relación de aglutinante en masa es del 20 % en masa). Los tamices que se designan con letras diferentes poseen sistemas cristalinos diferentes. Su nombre hace referencia a la capacidad que poseen de separar moléculas en función del tamaño, rechazando las moléculas demasiado gruesas para internarse en las cavidades (no pasan a través de los poros). Por ejemplo un tamiz 5<sup>a</sup> adsorbe parafinas normales (diámetro de 4.9 nm) y no a las isoparafinas. En la **Tabla 7.20** se dan algunas propiedades de este tipo de tamices.



Tabla 7.20 PROPIEDADES DE ALGUNOS TAMICES.					
Propiedad	Designación del tamiz molecular				
	3 <sup>a</sup>	4 <sup>a</sup>	5 <sup>a</sup>	10X	13X
Tipo de catión	K	Na	Ca	Ca	Na
Tamaño de partícula (mm)	Polvo cristalino 0.6 a 5.0 µm Granulado cilíndrico de 1.6 a 3.2 mm				
Masa específica global (g/cm <sup>3</sup> ) (Granulado de 1.6 mm)	0.75	0.70	0.70	0.60	0.60
Calor específico (cal/gΔ°C)..	0.19				
Volumen de los poros (cm <sup>3</sup> /g)	0.28			0.35	
Superficie específica (m <sup>2</sup> /g)	700 a 800 3 a 10				
Interna					
Externa					
Diámetro medio de los poros (nm)	3.0	4.2	5.0	8.0	10.0

**Procesos de refinación con sólidos**

Los procesos que se aplican dependen en gran medida de que el agua esté disuelta o sea arrastrada.

En los procesos de deshidratación regenerativos con sólidos, los materiales más comunes son la alúmina activada y el gel de sílice, que sirven para cargas como: gases, gases licuados, naftas y fracciones más pesadas. Lo normal es tener dos lechos en paralelo, utilizándose uno, mientras el otro se regenera. La regeneración puede realizarse empleando gas combustible, gas inerte, aire o vapor recalentados. Pueden alcanzarse descensos del punto de rocío superiores a 56 °C utilizando estos materiales. El tamaño del grano de absorbente y el espesor del lecho vienen determinados por la caída de presión tolerable.

Los absorbentes sólidos se usan para separar las resinas y los asfaltos, además de los cuerpos coloreados, productos ricos en oxígeno, compuestos sulfurados y nitrogenados y diferentes impurezas suspendidas o disueltas. Los primeros absorbentes empleados fueron principalmente carbones vegetales activados de varios tipos, pero, excepto para determinados fines, se reemplazan por minerales, más eficaces y más baratos, que químicamente están constituidos por diferentes tipos de silicoaluminatos. Estos minerales, después de ser extraídos de las minas y pasar a una molienda, fina, se calcinan a temperatura controlada en un horno rotatorio para su activación y eliminar el agua. Este tratamiento permite una mejora en su capacidad absorbente.

Estos productos pueden emplearse de dos formas distintas:

1. Por percolación del líquido o de los vapores a través de un lecho de absorbente granulado, siendo el tamaño de los granos comprendido entre las mallas 10 a 500.
2. Mezclando el líquido y el absorbente y separándolos luego por filtración y, a veces, por gravedad. Para este método de contacto el absorbente es de grano más burdo y superior a la malla 200.
  - *Método de filtración por contacto.* El sistema normalmente empleado es el de pasar continuamente el barro formado por el aceite y el material arcilloso (excepto en casos especiales, no son corrientes dosificaciones de arcilla superiores al 10 % en masa), a

través de un sistema de intercambio de calor y un horno hasta un tanque, en el que se mantiene una circulación caliente durante un tiempo definido. El barro se bombea, se enfría y se filtra. Según la carga y las necesidades, la temperatura del tratamiento puede ser de 60 o 300 °C. El tiempo de contacto depende del volumen del sistema.

- *Método de percolación.* En este método, la carga de aceite se bombea en sentido descendente a través de un lecho de gránulos de arcilla contenidos en un cilindro vertical. Los cilindros alcanzan hasta 3.6 m de diámetro y 9 m de alto y pueden contener hasta 60 Toneladas de tierra. La temperatura del sistema se mantiene calentando la carga, y normalmente se opera entre 30 y 100 °C.

Este método de refinación se aplica a los aceites lubricantes, parafinas, combustóleo, gasóleo y querosenos, raramente a las gasolinas.

### Deshidratación por medio de líquidos

Los absorbentes líquidos se usan para la deshidratación de los gases y gases licuados. Dos de las soluciones deshidratantes más corrientes son: hidróxido de sodio (aprox. el 40 %) y cloruro de calcio del 35 al 40 %, sin embargo, estas soluciones sólo hacen descender el punto de rocío unos 11-17 °C, y tienen una fuerte tendencia a emulsionarse, aparte de ser también corrosivos. No debe olvidarse tampoco el uso del ácido sulfúrico como deshidratante.

En cuanto a procesos regenerativos, es muy frecuente emplear solución de Dietilenglicol al 95 %, consiguiéndose descensos del punto de rocío de 22 a 85 °C. Puede conseguirse la eliminación simultánea del agua, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno, utilizando soluciones de amina-glicol, por ejemplo: un 10 % de Monoetanolamina, 80 % de Glicol y 10 % de agua.

Las soluciones de Glicol son más satisfactorias que las soluciones mencionadas anteriormente, debido principalmente al mayor descenso del punto de rocío que se consigue con ellas y a la ausencia de corrosión en las condiciones más normales de operación. La absorción puede realizarse a presiones superiores a los 70  $kg_f/cm^2$ , empleando torres de absorción con platos de borboteo, o torres empacadas.

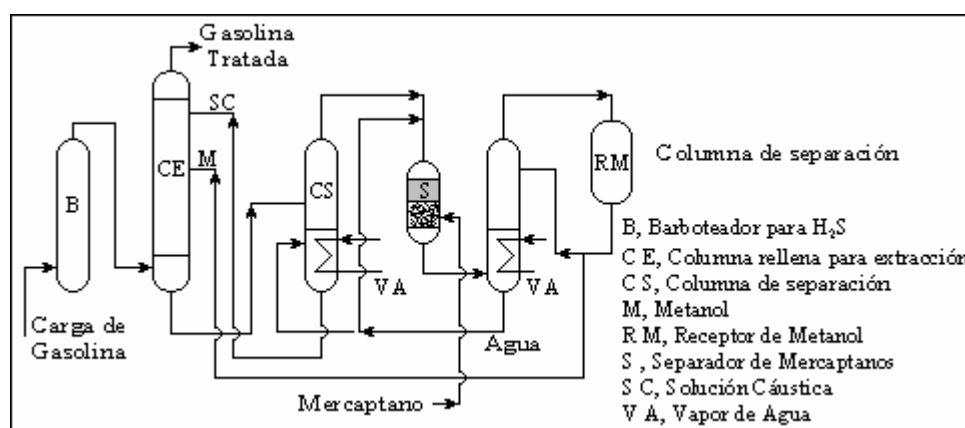
Con las soluciones cáusticas los mercaptanos tienden a formar mercaptidas salinas y éstas pasan desde la fase hidrocarburo a la fase acuosa cuando las dos están en contacto íntimo. El porcentaje de mercaptanos extraídos disminuye cuando aumenta su masa molar y también cuando es mayor la ramificación de la parte hidrocarbonada de la molécula.

En general, la capacidad de extracción para los mercaptanos depende de la concentración del álcali, del volumen de solución aplicada y de la temperatura del tratamiento, incrementándose la extracción con la concentración de la sosa, con el aumento del volumen y con el descenso de la

temperatura. Se emplean, normalmente, concentraciones de sosa de un 15 %. Las relaciones entre la fase acuosa y la fase gaseosa pueden variar desde 1:10 a 1:50.

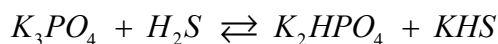
Un uso reciente en soluciones regenerativas de sosa cáustica para la eliminación de mercaptanos ha sido la adición a las soluciones alcalinas de agentes que promueven la disolución de los mercaptanos. Los agentes disolventes típicos son las sales de sodio o potasio de ácidos grasos de tres a cinco átomos de carbono, siendo el más adecuado desde el punto de vista de la solubilidad el ácido isobutírico. La disolución de ácido graso es liberada de mercaptanos por arrastre con vapor o por oxidación con aire (a disulfuros insolubles en agua) en presencia de un catalizador como el tanino. Otro proceso semejante es el que se muestra en la **Figura 7.29**.

Figura 7.29 Proceso unisol de extracción de los mercaptanos.



En términos generales existen tres métodos que son los más aceptados, y que a su vez emplean soluciones absorbentes regenerables por calor:

- **Proceso con fosfato SHELL.** El fosfato tripotásico húmedo (40 a 50 % en masa de K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) se pone en contacto con los gases o líquidos a contracorriente en torres equipadas con platos de borboteo o empacadas, a temperaturas altas (90 °C) y a la presión requerida. La solución es inmiscible con los hidrocarburos.



La regeneración de la solución “rica” se realiza normalmente calentando hasta el punto de ebullición (alrededor de 115 °C) e hirviendo para expulsar el sulfuro de hidrógeno. En una columna de separación, haciendo retornar el condensado acuoso como reflujo. El gas puede recuperarse como un subproducto, o quemarse en los hornos.

- **Proceso Girbotol.** Éste emplea un equipo semejante y cuenta con las mismas funciones que el proceso con fosfato; además del sulfuro de hidrógeno puede absorberse el dióxido de carbono. Se emplean soluciones de diferentes aminas orgánicas, siendo la reacción esencial la siguiente:

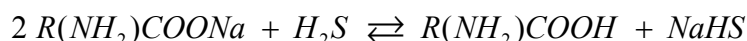


Algunas de las aminas empleadas son:

AMINA	ESTRUCTURA	p. eb. [°C]	Capacidad absorbente para gas ácido [m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ]
Trietanolamina	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub>	208	407
Monoetanolamina	OHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	172	296
Dapol	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{NH}_2 \quad \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	119	814
Meticol	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	217	148

La extracción puede realizarse hasta temperaturas tan elevadas como 70 °C. La solución saturada se libera del gas disuelto por arrastre en corriente de vapor, como en el proceso con fosfato, a temperaturas de 100 a 110 °C.

- **Proceso alcácido.** Éste hace uso de soluciones de sales de sodio o potasio de ácidos grasos, por ejemplo:



Ejemplos de las soluciones generalmente disponibles son: la solución “M”, que extrae H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> solos o juntos, y la solución “Dick”, que extrae solo H<sub>2</sub>S. En este proceso la absorción se realiza a bajas temperaturas, mientras que la regeneración se practica a unos 105 °C.

### Extracción con disolventes

El proceso de extracción con disolvente implica la separación de las impurezas presentes en la carga con un extractante en el que son solubles (disolvente selectivo). Ambas fases son inmiscibles, de tal forma que no afecta la composición de la carga. Las impurezas solubles se eliminan en el extractante. Operacionalmente se le llama “fase refinada”, a la carga que sale sin impurezas, con un poco de arrastre del disolvente, y “fase extracto” a la solución disolvente de la parte indeseable de la carga. Las dos fases se tratan entonces por separado para recuperar el disolvente, vea la **Figura 7.30**.

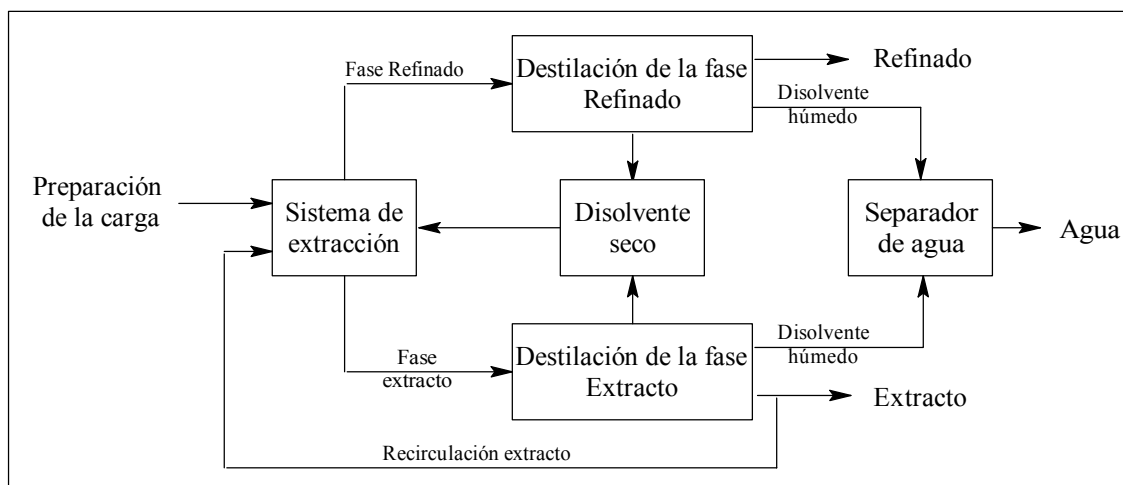


Figura 7.30 Diagrama de flujo para los procesos de extracción con disolventes.

En la fase de refinado, solo hay un 10 % de disolvente, suficiente para separarlo en una destilación seca seguida de una destilación por arrastre en corriente de vapor o destilación con vapor. En la fase de extracto, en la que el contenido en disolvente puede ser hasta el 90 %, para mejorar la eficiencia térmica se emplean destilaciones múltiples a presiones sucesivamente crecientes o decrecientes, utilizando el calor latente de los vapores del disolvente de una destilación para la siguiente o antecedente. Las trazas de disolvente se eliminan por arrastre con vapor de agua.

Los condensados secos de las diferentes destilaciones se mezclan, se llevan a la temperatura adecuada y se cargan de nuevo a la torre de extracción. Los condensados húmedos de las columnas de arrastre con vapor se reúnen y pasan a otra columna para la separación del agua. El agua puede también acumularse en el sistema, ser transportada por solución en la carga, o por otras razones. Para disolventes que son gaseosos, como el dióxido de azufre o el Propano, se incorporan en el sistema de recuperación de disolvente mecanismos de desareación, frecuentemente un condensador refrigerado con conexión a la atmósfera.

En todo el proceso se aprovecha el calor. La mayor parte del consumo del combustible en cualquier proceso de extracción con disolvente se debe a la necesidad de evaporar el disolvente.

La eficacia de la extracción de cualquier proceso con disolvente puede modificarse o mejorarse por los siguientes factores:

1. Relación de disolvente (relación de volumen de disolvente a carga).
2. Nivel de la temperatura de la extracción.
3. Gradiente de temperaturas.
4. Número de fases de la extracción.
5. Recirculación de extracto o adición de “antidisolvente”.

La especificación ideal para un disolvente en un proceso de extracción es que deba:

1. Tener una acción disolvente altamente selectiva.
2. Ser barato y de fácil obtención.
3. Ser estable al calor, luz aire y agua.
4. Ser fácil de manipular, no tóxico, no corrosivo, químicamente inerte.
5. Tener una notable diferencia de densidad con respecto a la carga.
6. Debe ser fácilmente separable de los hidrocarburos.
7. Debe ser aplicable a valores de presión y temperatura convenientes.
8. Tener punto de congelación bajo.

Muchos de los disolventes de uso común no satisfacen estas restricciones. Los extractantes más utilizados son el dióxido de azufre, el Furfural y el Fenol.

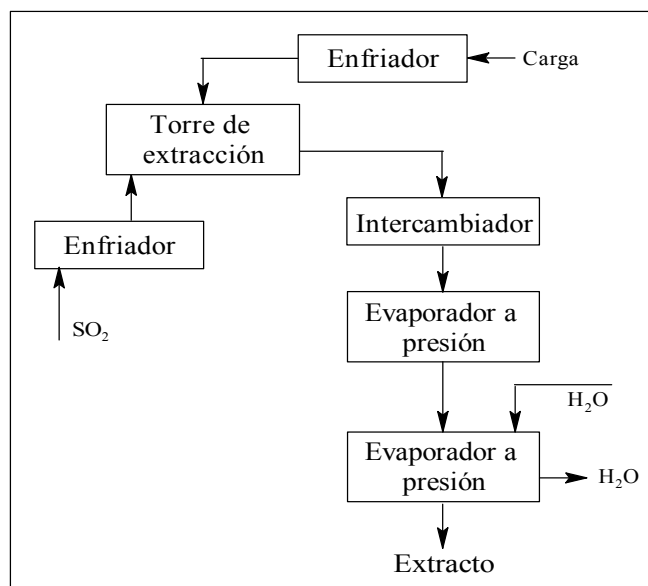
#### ➤ **Procesos de extracción con disolventes**

*Dióxido de azufre (Proceso Edeleanu).* Este proceso se ha empleado para tratar hidrocarburos ligeros. Hay una alta solubilidad en el dióxido de azufre de los aromáticos, olefinas, compuestos sulfurados, gomas. La temperatura de extracción debe disminuirse con la masa molar, puesto que la solubilidad de los hidrocarburos en el dióxido de azufre crece cuando el peso disminuye. La temperatura puede variar desde  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  para la gasolina hasta  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  para los aceites lubricantes. Las relaciones de disolvente oscilan desde 0.5:1 a 3:1, utilizándose los valores más altos en los aceites lubricantes. El gradiente de temperatura durante la extracción es pequeño. El extractante empleado es dióxido de azufre (su peso específico a  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$  es de 1.38 y su punto de ebullición de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Vea la **Figura 7.31**.

Con este tratamiento se mejoran las cualidades lampantes del queroseno, las de ignición del gasóleo, y las propiedades de las materias primas para lubricantes no cerosos, aunque estas últimas sólo aumentan su índice de viscosidad desde 50 a 70. Para obtener productos de calidad se incrementa la especificidad del dióxido de azufre adicionándole Bencina. El contenido en aromáticos de las naftas puede reducirse.

*Furfural.*- Este es un líquido de color amarillo paja, de olor agradable, que se obtiene de madera o de los residuos de los cereales; su peso específico es 1.18 y el punto de ebullición es de  $161\text{ }^{\circ}\text{C}$ . El furfural no es un disolvente estable.

Figura 7.31 Diagrama de flujo simplificado del tratamiento para la separación de aromáticos, olefinas, compuestos sulfurados y gomas.



El Furfural disuelve los aromáticos y las resinas y se emplea para mejorar el índice de viscosidad y las características de oxidación de los aceites lubricantes. Las cargas a extraer suelen ser destilados, aunque el residuo de la destilación puede utilizarse si se le desasfalta previamente (con Propano), ya que la presencia de asfaltenos produce emulsiones y la tendencia a reaccionar es ligera con el Furfural. Para cargas no cerosas la temperatura de extracción es de 60 a 90 °C, con gradientes de temperatura de 10 a 20 °C. Con cargas cerosas las temperaturas son de 20 a 40 °C más altas y los gradientes de temperatura más elevados. La relación de disolvente varía entre 1:1 y 4:1, aumentando para un determinado grado de extracción con la viscosidad de la carga. La extracción se realiza en torres de cuatro o cinco platos de extracción.

*Fenol.*- El fenol tiene un peso específico de 1.07, punto de ebullición de 183 °C y un punto de fusión de 40 °C. Como disolvente selectivo se asemeja bastante en muchos aspectos al furfural, incluyendo su limitada relación de solubilidad con el agua. Es un tratamiento limitado a los destilados.

### Desasfaltado con Propano

El proceso de desasfaltado con Propano puede utilizarse, para la preparación de los aceites lubricantes residuales destinados a la extracción con disolventes, si se precisan productos de elevado índice de viscosidad; también es un medio de conseguir cargas excelentes para el craqueo catalítico.

- *Proceso Duosol.* Este proceso utiliza contracorriente de dos disolventes para conseguir la separación de las materias indeseables de la carga. Uno de los disolventes es el Propano, que disuelve el refinado; el otro lo constituye una mezcla seleccionada de Fenol y cresoles que disuelve preferentemente los asfaltenos, las resinas, los compuestos insaturados y los cuerpos

coloreados. El proceso puede tratar residuos cerosos. Los dos disolventes tienen una solubilidad recíproca limitada, y debido a la gran diferencia de densidad se separan fácilmente en dos fases.

Para la extracción se emplean siete u ocho etapas de mezcla y sedimentación; la carga se introduce normalmente en la segunda o tercera etapa. El sistema de recuperación de disolvente se proyecta para la recuperación de los dos disolventes, cada uno de ellos con solubilidad limitada en la fase opuesta recuperada. La carga se desgasifica y seca por evaporación a vacío.

Se ha indicado que los procesos Edeleanu y Furfural tienen un considerable efecto como desulfurante, aunque su función principal es la de separar los productos aromáticos. De forma general se ha encontrado, que los disolventes selectivos de los hidrocarburos aromáticos tienen un efecto semejante sobre los que contienen azufre. Este efecto cabe esperar que sea extremadamente marcado para las cargas provenientes de craqueo en las que la mayor parte del azufre, si lo hay, se encuentra en combinaciones aromáticas. La desventaja de la extracción de todas las moléculas que contienen azufre, es la pérdida de productos pesados unidos al azufre.

Por otra parte, una vez separado el extracto rico en azufre se presentan dificultades para su colocación.

El fluoruro de hidrógeno líquido es otro disolvente que muestra un considerable poder disolvente para algunos compuestos de azufre. El fluoruro de hidrógeno debe restringirse a cargas de destilación directa debido a las probables reacciones químicas que pueden ocurrir con las olefinas. Con este disolvente es posible la extracción del 70 % o más del azufre de un gasóleo, dando un rendimiento en extracto de sólo el 10 al 15 % de la carga.

### **Desparafinado**

Un disolvente para el desparafinado no debe ejercer ninguna acción química sobre la parafina o el aceite. Además, no debe ser corrosivo para los materiales que ordinariamente se emplean en la construcción de las plantas, y debe poder recuperarse fácilmente del aceite y la parafina por destilación.

Los principales disolventes empleados en las plantas de desparafinado son el propano líquido, mezcla Benceno-Acetona, Tricloroetileno y mezclas Benceno-Dicloruro de etileno y Benceno-Dióxido de azufre líquido.



*Desparafinado con Propano*

- El Propano posee la ventaja de ser un buen medio de refrigeración.
- En el proceso de desparafinado, la carga de aceite ceroso se mezcla con dos o tres veces su volumen de Propano líquido a una temperatura de 32 a 55 °C para que la parafina se disuelva.
- La mezcla se enfría por evaporación de parte del Propano a presión reducida de 13 a 20 °C por debajo del punto de congelación deseado en el aceite desparafinado. En ese momento, la relación de disolvente a carga es aproximadamente de dos a uno.
- La mezcla se filtra entonces de forma discontinua, o, en las plantas más recientes, continuamente. La parafina se lava en los filtros con Propano enfriado, que se emplea luego para la dilución parcial de la carga.
- La solución de aceite filtrada y fría pasa a través de intercambiadores de calor en los que toma el calor de la mezcla de carga y disolvente antes de su enfriamiento, pasando luego a la planta Duosol.
- El Propano se elimina de la cera blanda o aceitosa por destilación, separándose las últimas trazas por arrastre con vapor de agua a presión atmosférica.

*Desparafinado con Benceno-Acetona.*

- Se emplean Tolueno y Metiletilcetona (MEC) como sustitutos totales o parciales del Benceno y de la Acetona, respectivamente.
- La MEC tiene más baja solubilidad para las parafinas que la Acetona, mientras que el Tolueno se mezcla en parte con el Benceno para evitar su cristalización cuando se emplean temperaturas de desparafinado muy bajas.
- El aceite parafinoso se diluye con tres o cuatro veces su volumen de disolvente, bombeando los líquidos en proporciones automáticamente controladas a través de un orificio mezclador.
- La mezcla se calienta hasta que la parafina está totalmente disuelta.
- Luego se enfría la carga con agua y, por último, en enfriadores, hasta una temperatura de 5 a 10 °C por debajo del punto de congelación deseado para el aceite. Se aprovecha al máximo el intercambio de calor enfriando la carga de aceite y disolvente con la mezcla desparafinada procedente de los filtros.
- El disolvente se recupera de las fases parafina y aceite por destilación y arrastre con vapor, tal como se ha descrito.

**PARTE IV. PROCESOS DE SÍNTESIS**

**Tabla 7.21 PROCESOS DE SÍNTESIS.**

Procesos de síntesis	Designación de los procesos	Agente de activación y reactivos	Carga	Objetivos del tratamiento
Catalíticos	Alquilación	Ácido fluorhídrico	Olefina + Isoparafina	Gasolina de alto N. de O. (Alquilato)
		Ácido sulfúrico	Olefina + Isoparafina	Gasolina de alto N. de O. (Alquilato)
		Ácido fosfórico	Propileno + Benceno	Gasolina de alto N. de O. (Cumeno)
		Cloruro de aluminio	Etileno + Benceno	Materia prima petroquímica (Étilbenceno)
	Polimerización	Ácido fosfórico	Gas de craqueo térmico	Gasolina de alto N. de O. (gasolina de polimerización)
		Ácido fosfórico	Propileno	Saturación (Isooctano)
		Ácido fosfórico	Isobuteno	Isooctano previa hidrogenación (Isooctano)
		Ácido sulfúrico	Gas de craqueo térmico	Gasolina de alto N. de O. (Gasolina de polimerización)
	Hidrogenación	Níquel	Isoocteno	Saturación (Isooctano)
		Níquel u óxido de molibdeno	Gasolina de craqueo térmico	Saturación (gasolina)
Térmicos	Alquilación térmica	Calor	C <sub>2</sub> o C <sub>3</sub> + i-C <sub>4</sub>	Producción de isoparafinas
	Polimerización térmica	Calor	Gas de craqueo térmico	Producción de gasolina de buen N. de O. (gasolina de polimerización)

**ALQUILACIÓN**

Una reacción de alquilación es la adición de un grupo alquilo a cualquier compuesto, pero en la industria el término de alquilación se emplea para la reacción de olefinas de baja masa molar con una isoparafina, para dar isoparafinas de mayor masa molar.

La alquilación puede efectuarse a temperaturas y presiones altas en ausencia de catalizador, y los procesos de importancia comercial trabajan a baja temperatura en presencia de ácido sulfúrico o fluorhídrico. Las reacciones que tienen lugar en ambos procesos son complejas y el producto tiene un amplio rango de puntos de ebullición. En condiciones de operación adecuada, la mayor parte de los productos pueden incluirse en el rango de puntos de ebullición de la gasolina, con números de octano Motor 88 a 94 y de octano investigación (Research) de 94 a 99.

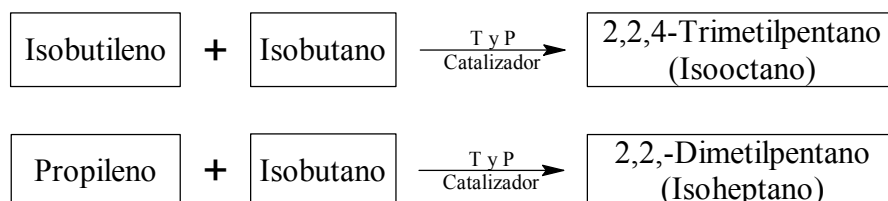
**Reacciones de alquilación**

En procesos de alquilación que empleen ácido fluorhídrico o sulfúrico como catalizadores, las olefinas reaccionan con las isoparafinas con átomos de carbono terciarios, como el Isobutano o el Isopentano. En la industria se usa el Isobutano, dado que el Isopentano tiene un número de octano suficientemente alto y una presión de vapor baja. Es por esto que puede mezclarse directamente para dar gasolinas.

El ácido sulfúrico se usa en un proceso muy sensible a la temperatura con respecto al que usa el fluorhídrico. Con ácido sulfúrico se llevan a cabo reacciones de 10.0 o 21.1 °C o menos, para minimizar las reacciones de oxidación-reducción, que dan como resultado la formación de asfaltos y desprendimiento de dióxido de azufre. Si el catalizador es ácido fluorhídrico anhidro, la temperatura se limita normalmente a 37.7 °C o menos. En ambos procesos, el volumen de ácido empleado es aproximado a la carga de hidrocarburo líquido, manteniendo suficiente presión en el sistema como para mantener los hidrocarburos y el ácido en fase líquida. Para minimizar la polimerización y elevar el número de octano se emplean elevadas relaciones isoparafina/olefina (de 4:1 a 15:1). Para ambos procesos las variables más importantes son:

- Temperatura de reacción
- Concentración del ácido
- Concentración de Isobutano
- Velocidad espacial de la olefina

Las principales reacciones en la alquilación son la combinación de las olefinas con las isoparafinas, como se muestra a continuación:



- *La temperatura de reacción* tiene mayor efecto en los procesos con ácido sulfúrico que en los procesos con ácido fluorhídrico. Con bajas temperaturas se proporcionan altas calidades, y el efecto de cambiar la temperatura de la reacción con ácido sulfúrico de 1.6 a 12.7 °C es bajar el número de octano de los productos de una a tres unidades, según la eficacia de la mezcla del reactor. En la alquilación con ácido fluorhídrico, aumentando la temperatura del reactor de 15.5 a 51.6 °C, se degrada la calidad del alquilato en número de tres octanos, mientras que con ácido sulfúrico, las bajas temperaturas hacen que la viscosidad del ácido sea elevada, de modo que se ve dificultada la mezcla de los reactivos y su posterior separación. Con temperaturas arriba de 21.1 °C, empieza a ser significativa la polimerización de las olefinas, y el rendimiento disminuye. Es por esto que la temperatura normal del reactor con ácido sulfúrico es de 4.4 a 10 °C, o de -1.1 a 21.1 °C.
- *La concentración del ácido* tiene efectos variables sobre la calidad del alquilato, dependiendo de la eficacia del mezclado en el reactor, y del contenido en agua del ácido. En la alquilación con ácido sulfúrico se obtienen las mejores calidades y los más altos rendimientos con

concentraciones de ácido del 93 al 95 % en masa de ácido, 1 a 2 % de agua y el resto de hidrocarburos diluyentes. La concentración de agua en ácido disminuye la actividad catalítica de 3 a 5 veces más que los hidrocarburos diluyentes, y así un ácido del 88 % con un 5 % de agua tiene mucha menor eficacia catalítica que la misma concentración de ácido con un 2 % de agua. Mientras peor sea el mezclado en el reactor, más elevada ha de ser la concentración del ácido necesario para mantener baja la dilución. Si se aumenta la concentración del ácido del 89 al 93 % en masa, se mejora la calidad del alquilato en uno o dos octanos.

En la alquilación con ácido fluorhídrico se consiguen los mayores números de octano en una gama de concentraciones del ácido del 86 al 90 % en masa. Los procesos industriales trabajan usualmente con concentraciones de ácido entre el 83 y el 92 % y contienen menos de 1 % de agua.

- *La concentración de Isobutano* se expresa generalmente por la razón Isobutano/olefina. A altas relaciones de Isobutano/olefina se aumenta el número de octano y el rendimiento, y se reducen las reacciones laterales y el consumo de ácido. En la industria la relación Isobutano/olefina de la carga del reactor es de 5:1 y 15:1. Los reactores que disponen de circulación interna para aumentar la razón de carga al reactor, emplean razones internas desde 100:1 y 1000:1.

### **Materia primas**

Las unidades de alquilación emplean olefinas e Isobutano. Con los procesos de craqueo catalítico y coquización se obtienen olefinas. Las olefinas de mayor uso son los butenos y los propenos, pero en algunos casos se emplean Etileno y pentenos. Las olefinas pueden producirse por deshidrogenación de parafinas, y el Isobutano se craquea comercialmente para alimentarse a las unidades de alquilación.

### **Productos de alquilación**

Además de la corriente de alquilato, los productos que salen de la alquilación tienen Propano y Butano normal que entran con la carga saturada e insaturada, así como una pequeña cantidad de asfalto producido por reacciones de polimerización.

Las corrientes de productos que abandonan una unidad de alquilación son:

- Propano líquido (GLP)
- Butano normal líquido
- Alquilato  $C_5^+$
- Asfaltos

Solo el 0.1 % en volumen de la olefina se convierte en asfaltos. Realmente no son asfaltos, sino un aceite espeso de color pardo oscuro que contiene mezclas complejas de ciclopentadienos conjugados con cadenas laterales.

➤ **Catalizadores**

El ácido sulfúrico concentrado y el ácido fluorhídrico son los únicos catalizadores usados comercialmente para la producción de gasolina alquilada de alto número de octano, pero se utilizan otros catalizadores para la producción de Etilbenceno, Cumeno, y bencenos alquilados con cadenas largas (C<sub>12</sub> a C<sub>15</sub>).

Sólo los ácidos fuertes pueden catalizar las reacciones de alquilación, pero pueden causar la polimerización. Por esto, la concentración de los ácidos debe mantenerse alrededor del 88 % en masa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o HF para impedir una excesiva polimerización. El ácido sulfúrico que contenga SO<sub>3</sub> libre causa también reacciones laterales indeseables, y generalmente no se usan concentraciones de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> superiores al 99.3 % en masa.

Si la concentración del ácido llega a ser menor del 88 %, debe usarse un ácido de mayor concentración. En las unidades con ácido fluorhídrico, el ácido sustituido se redestila y los productos de polimerización se eliminan en forma de gasóleo. El HF concentrado se recircula a la unidad, siendo el consumo neto de 8.56x10<sup>-4</sup> kg/L de alquilato producido.

El ácido sulfúrico eliminado debe regenerarse en una planta de sulfúrico que generalmente no forma parte de la unidad de alquilación, siendo el consumo de ácido del orden de 5.13x10<sup>-2</sup> a 8.55x10<sup>-2</sup> kg/L de alquilato producido. La concentración de ácido es normalmente del 99.3 % en masa.

**Procesos con ácido fluorhídrico**

Empecemos describiendo este proceso con el diagrama de flujo, vea la **Figura 7.32**.

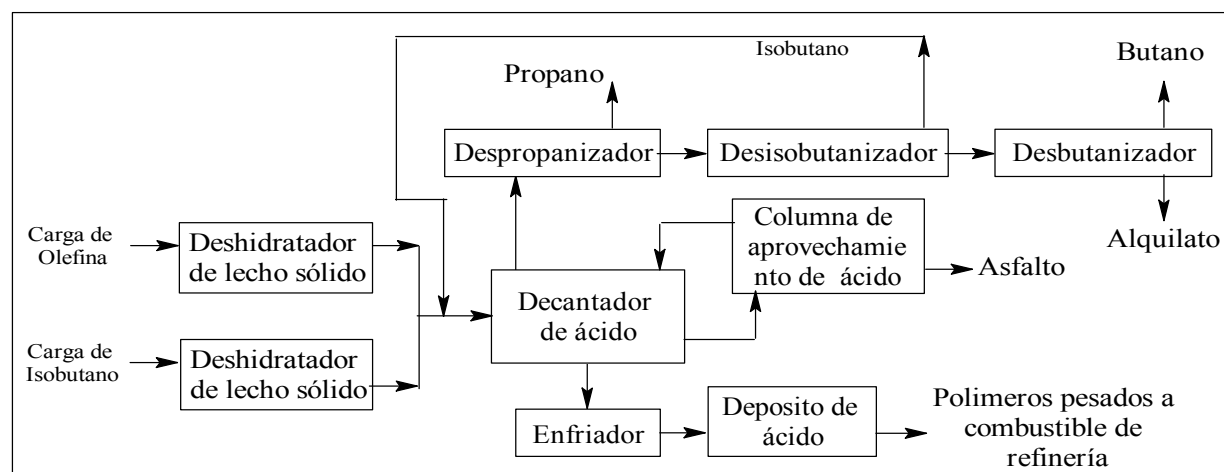


Figura 7.32 Alquilación con HF.

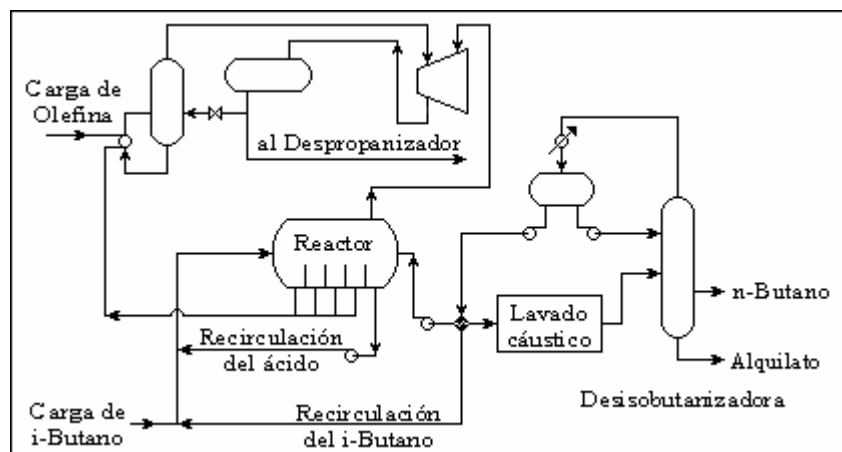
- La olefina y el Isobutano se deshidratan a través de una unidad desecadora de lecho sólido.
- Después de la deshidratación la olefina y el Isobutano se mezclan con ácido fluorhídrico para mantener los componentes en fase líquida. La mezcla se separa en dos capas líquidas.
- El ácido se deposita en el fondo del decantador y pasa por un enfriador que elimina el calor cedido por la reacción exotérmica. El ácido se recircula y se mezcla con nueva carga, completado el circuito del ácido.
- Del decantador se saca una purga de ácido que se lleva a una columna de retratamiento para eliminar el agua disuelta y los hidrocarburos polimerizados. El producto de la cabeza de la columna es ácido fluorhídrico limpio que condensa y se devuelve al proceso.
- El producto remanente de la columna de retratamiento es una mezcla de asfalto y azeótropo (agua-fluorhídrico). El asfalto se usa como combustible y la mezcla HF-agua se neutraliza con cal o álcali. Esta operación de tratamiento es necesaria para mantener la actividad del ácido fluorhídrico como catalizador.
- La capa de hidrocarburo eliminada del domo del decantador es una mezcla de Propano, Isobutano, Butano normal y alquilato junto con pequeñas cantidades de HF. Estos componentes se separan por fraccionamiento y el isobutano se recircula a la carga. El propano y el butano normal pasan por un proceso con álcali para eliminar las trazas de ácido fluorhídrico.

### Proceso de alquilación con ácido sulfúrico

Los procesos de alquilación que usan ácido sulfúrico como catalizador son el proceso de Cascade Autorefrigeration y Effluent Refrigeration. La diferencia entre estos dos procesos es el diseño de los reactores y el punto del proceso en que se evaporan el Propano y el Isobutano para conseguir la refrigeración. En la **Figura 7.33** se ve un diagrama de flujo simplificado del proceso Cascade Autorefrigeration.

- El proceso de Cascade Autorefrigeration emplea un reactor en cascada de múltiples etapas, con mezcladores en cada etapa para emulsionar la mezcla hidrocarburo-ácido. El ácido y el Isobutano entran en la primera etapa del reactor y pasan a continuación a las etapas siguientes.
- La olefina se divide e inyecta en cantidades iguales en cada una de las etapas.
- La temperatura en el reactor se controla vaporizando una parte de la fase hidrocarburo en cada etapa del reactor. Cada etapa trabaja a la presión adecuada para mantener su temperatura al nivel deseado.

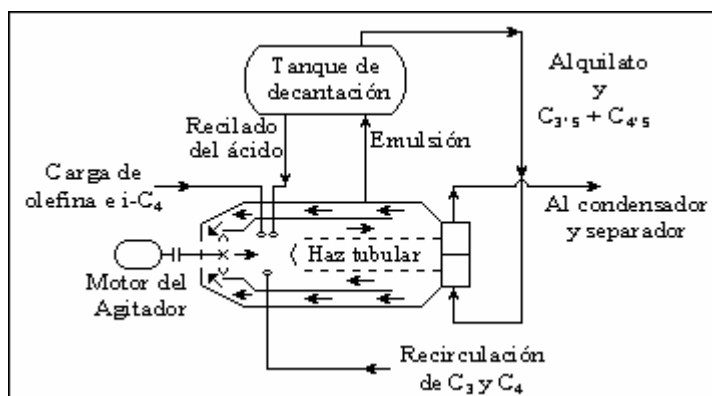
Figura 7.33 Unidad de alquilación en cascada con ácido sulfúrico.



- Los gases desprendidos en la vaporización son básicamente Propano e Isobutano.
- Los gases desprendidos se comprimen y se licuan. Una parte de este líquido se vaporiza en un intercambiador de calor para enfriar la olefina antes de enviarla al reactor.
- Los vapores se recirculan para su recompresión. El resto de hidrocarburo licuado se envía a una columna despropanizadora para eliminar el exceso de Propano que se acumula en el sistema.
- El Isobutano líquido del fondo del despropanizador se bombea hasta la primera etapa del reactor.
- La emulsión ácido-hidrocarburo de la última etapa del reactor se separa en dos fases: ácido e hidrocarburo, en un sedimentador. El ácido se elimina del sistema para su empleo posterior y la fase de hidrocarburos se bombea a través de un elevador con álcali para eliminar las trazas de ácido y enviarlo a un desisobutanizador.
- El desisobutanizador separa la corriente de alimentación de hidrocarburo en Isobutano (que regresa al reactor), n-Butano y alquilato.

El proceso Effluent Refrigeration emplea un reactor en una sola etapa, en el cual la temperatura se mantiene mediante serpentines de refrigeración. Vea la **Figura 7.34**.

Figura 7.34 Reactor Stratford.



- El reactor contiene un agitador que emulsiona la mezcla ácido-hidrocarburo y la recircula al reactor. Durante un tiempo de 20 a 25 minutos.
- La emulsión eliminada del reactor se envía a un sedimentador para separar las fases.
- Se recircula el ácido y se disminuye la presión de la fase hidrocarburo para vaporizar por destilación súbita una parte de la corriente y reducir la temperatura del líquido hasta unos 20 °C. El líquido frío se emplea como refrigerador en el haz de tubos del reactor.
- Los gases desprendidos se comprimen y licuan, y se envían al despropanizador, donde se separan el Propano (GLP) y el Isobutano de recirculación, y por otro lado el n-Butano y el alquilato, en una columna desisobutanizadora. El Isobutano se recircula, siendo los productos el n-Butano y el alquilato.

En las Figuras 7.35, se muestra el proceso de refinación en general, con cada uno de los procesos que la integran, en esta se ejemplifica la aplicación de los procesos de separación y tratamientos antes mencionados.

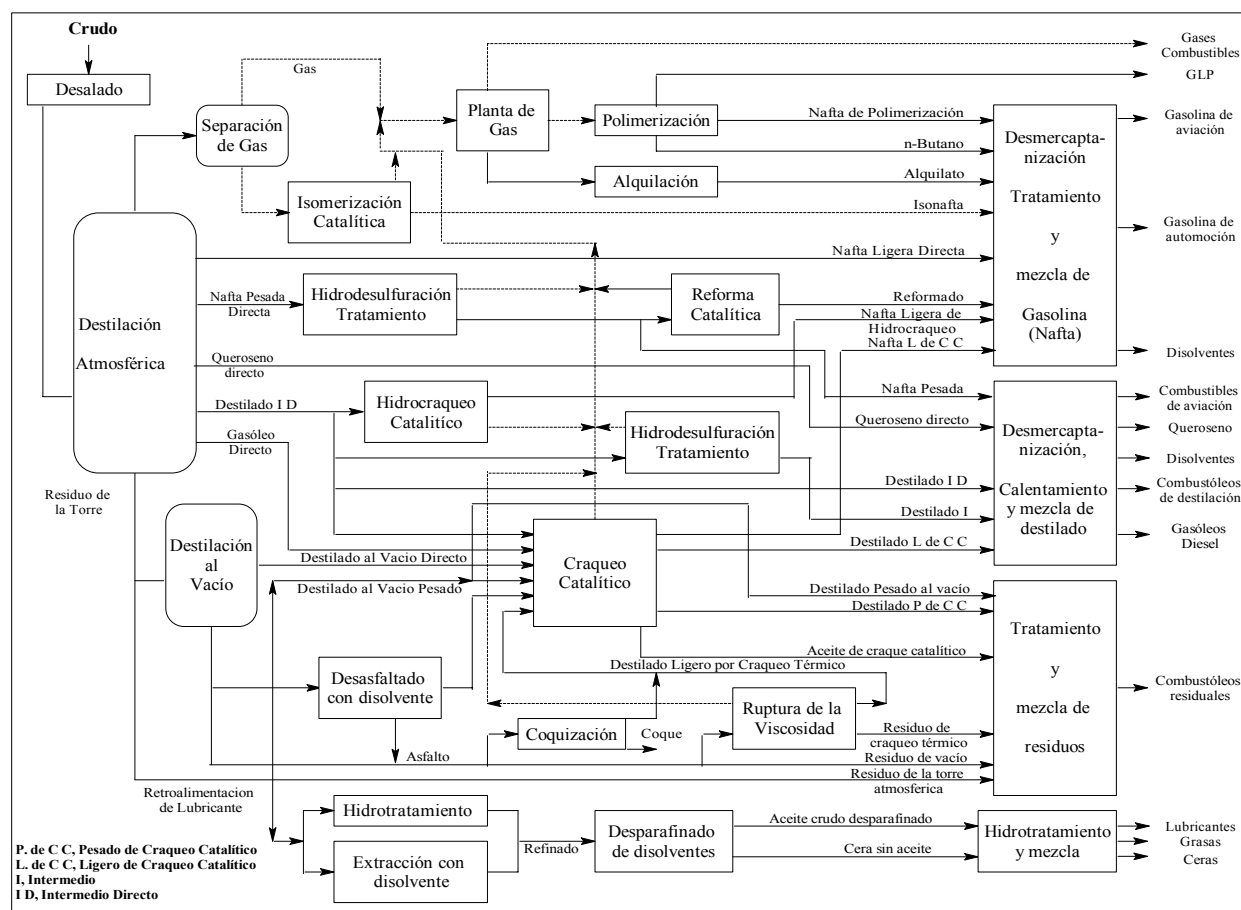


Figura 7.35 Diagrama de flujo general de los procesos de refinación.





Figura 7.36 Infraestructura de la Industria Petrolera Mexicana.

## TRATAMIENTO DE GAS

El tratamiento de gas se realiza para recuperar gases condensables ( $C_3$ ,  $C_4$ ) de importancia comercial, de la fracción pesada que arrastra el flujo de gas se obtiene gasolina natural, y se separa el Isobutano y gases incondensables ( $C_1$ ,  $C_2$ ). Esta separación se realiza mediante fraccionamiento de la corriente de gas que llega al complejo procesador de gas. Generalmente inicia con una expansión isotérmica. La fracción pesada se separa de los gases, que pasan a través de una serie de absorbedores a alta presión para separar al máximo al Metano y al Etano. Las fracciones condensada y absorbida se fraccionan en columnas de destilación, obteniendo gasolina natural y gases licuables.

Los tres tipos de gas que se encuentran en la industria de tratamiento del petróleo crudo son:

- *El gas natural*, (obtenido en baterías de separación). Está constituido por Metano con proporciones variables de otros hidrocarburos y de contaminantes diversos. El gas natural contiene sustancias distintas de los hidrocarburos, en particular  $N_2$ , S,  $H_2S$  y  $CO_2$ .
- *El gas de pozo* está compuesto en gran parte de Metano, con pequeñas cantidades de Etano y de Propano y sólo mínimas cantidades de Butano e hidrocarburos más pesados. El gas de cabeza de los pozos productores de petróleo contiene hidrocarburos parafínicos, incluyendo hexanos, pero estos hidrocarburos más pesados se separan por compresión o absorción, obteniéndose aproximadamente 1 *litro* de gasolina por cada metro cúbico de gas. La composición del gas de salida es semejante a la del gas de pozo.
- *Gases de las unidades de destilación de crudo* cuya composición es muy variable y depende del tratamiento previo del crudo. En general están constituidos en su mayor parte por Propano y Butano.

### COMPLEJO PROCESADOR DE GAS

Partiendo de la **Figura 7.37**, diagrama general de un complejo procesador de gas, se muestran las secciones que lo integran: planta endulzadora (proceso Girbotol), planta de recuperación de azufre (proceso SUPERCLAUS), planta de fraccionamiento de licuables (Criogénica) y la desisobutanizadora (CO).

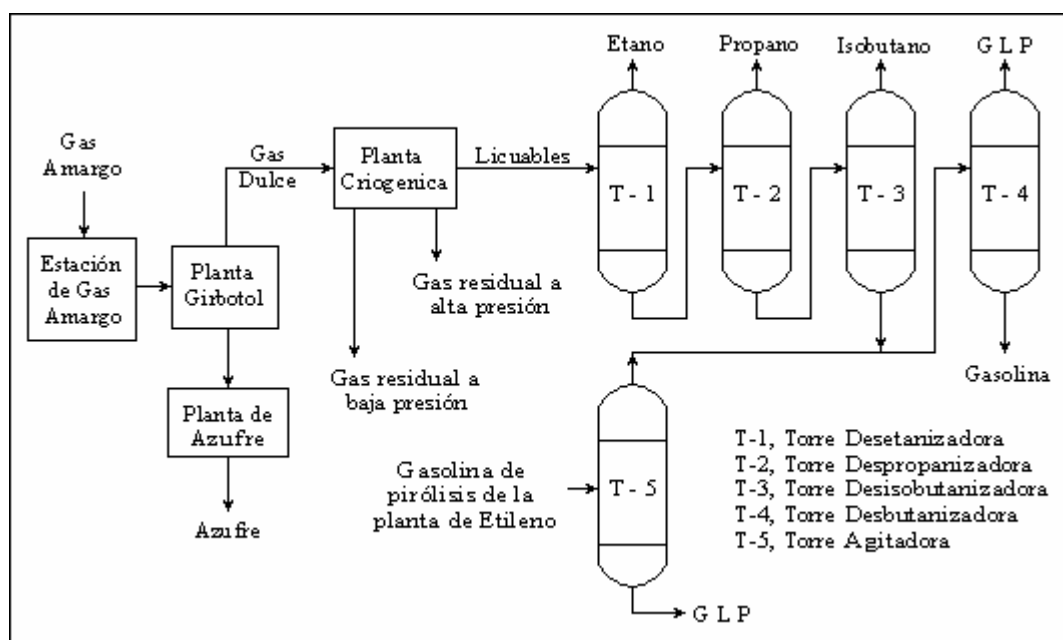


Figura 7.37 Diagrama General del Proceso.

## PLANTA ENDULZADORA DE GAS AMARGO (PLANTA GIRBOTOL)

### Descripción del Proceso

Esta planta tiene como objetivo eliminar los compuestos ácidos, sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono, de la corriente de gas proveniente de los pozos utilizando el tratamiento de extracción por disolventes y, como extractante, una solución acuosa de dietanolamina, DEA. A este proceso de tratamiento se le conoce como Proceso Girbotol.

En el ámbito técnico, al gas que proviene de los pozos con alto contenido de sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono se le denomina “gas amargo”, al tratamiento al que se somete para eliminar los compuestos ácidos se le llama “endulzamiento del gas amargo”, al gas que se le han retirado los compuestos ácidos se le denomina “gas dulce”, a la corriente gaseosa que lleva los compuestos ácidos ( $H_2S$  y  $CO_2$ ) se le denomina *gas ácido*.

En el proceso Girbotol los compuestos ácidos se eliminan de la corriente de gas amargo por absorción con una solución acuosa de dietanolamina (DEA) al 15 %. La solución de DEA rica en  $CO_2$  y  $H_2S$  se regenera por calentamiento a fin de emplearla nuevamente, de esta forma se mantiene una circulación de DEA y sólo se reponen las pérdidas propias del proceso. En la **Figura 7.39** se muestra el diagrama de la planta endulzadora.

### Alimentación

**Gas amargo.** La alimentación de gas amargo proveniente de pozos y plataformas marinas, llega con una presión manométrica de  $23.5 \text{ kgf/cm}^2$  y  $43 \text{ }^\circ\text{C}$ . Vea la **Tabla 7.22**.

**Etano.** El Etano producido en la planta actual de absorción que lleva trazas de gases ácidos, se incorpora a la corriente de Etano producto de la planta criogénica. La alimentación llega a una presión manométrica de  $23 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$  y  $38 \text{ }^\circ\text{C}$ . Vea la **Tabla 7.22**.

Tabla 7.22 COMPOSICIÓN DEL GAS AMARGO PROVENIENTE DE POZOS Y PLATAFORMAS MARINAS.		
Componente	Gas amargo (% mol)	Etano
Dióxido de carbono	4.8	6780 ppm (máx.)
Sulfuro de hidrógeno	1.65	--
Metano	76.21	2.61 (% mol)
Etano	10.61	93.35 (% mol)
Propano	4.58	3.24 (% mol)
Isobutano	0.40	0.09 (% mol)
n-Butano	0.95	--
Isopentano	0.19	--
n-Pentano	0.21	--
Hexano (+)	0.40	--
Azufre	--	320 ppm (máx.)

NOTA: (+), se escribe para denotar que puede haber compuestos de mas de 6 carbonos.

### Productos

**Gas Dulce.** La corriente de gas dulce lavado se envía hacia la planta criogénica a una presión manométrica aproximada de  $22 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$  y  $49 \text{ }^\circ\text{C}$ . Vea la **Tabla 7.23**.

**Gas ácido.** Esta corriente se envía a la planta de azufre a una presión manométrica aproximada de  $22.6 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$  y  $43 \text{ }^\circ\text{C}$ . Vea la **Tabla 7.23**.

**Etano.** El Etano purificado y lavado se envía a la planta de Etileno a una presión manométrica aproximada de  $22.6 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$  y  $43 \text{ }^\circ\text{C}$ . Vea la **Tabla 7.23**.

Tabla 7.23 COMPOSICIÓN DE LOS GASES DE SALIDA DE LA PLANTA ENDULZADORA.			
Componente	Gas dulce	Gas ácido	Etano
Dióxido de carbono	1500 ppm (máx.)	74.1 (% mol)	300 ppm (máx.)
Sulfuro de hidrógeno	50 ppm (máx.)	25.9 (% mol)	5 ppm (máx)
Metano	81.33 (% mol)	2.63 (% mol)	--
Etano	11.33 (% mol)	93.99 (% mol)	--
Propano	4.89 (%mol)	3.26 (% mol)	--
Isobutano	0.42 (% mol)	0.09 (% mol)	--
n-Butano	1.01 (% mol)	--	--
Isopentano	0.20 (% mol)	--	--
n-Pentano	0.23 (% mol)	--	--
Hexano (+)	0.44 (% mol)	--	--

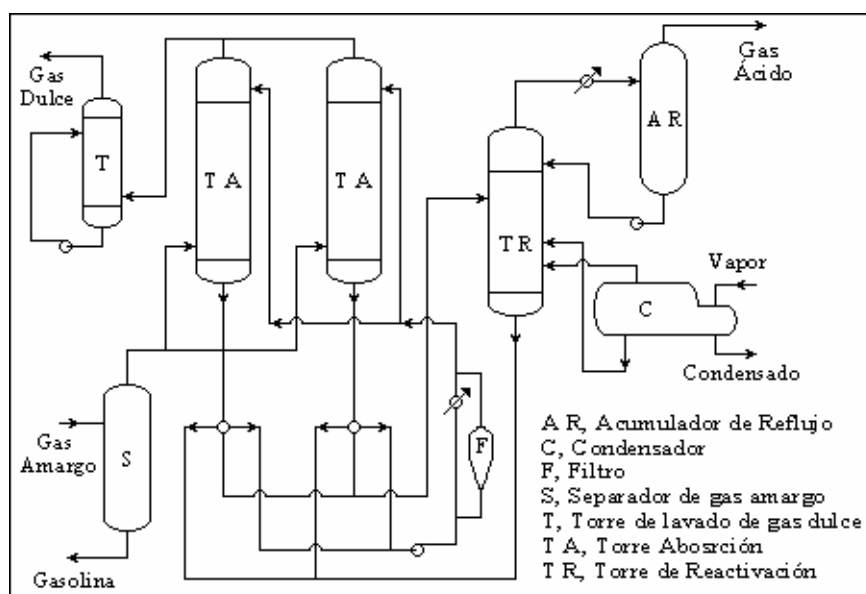
NOTA: (+), se escribe para denotar que puede haber compuestos de mas de 6 carbonos.

### Descripción de flujo

**Áreas de Proceso.** La planta se divide en:

- Absorción y lavado de gases.
- Intercambio de calor DEA, enfriamiento, bombeo y filtración de DEA.
- Reactivación de DEA.
- Redestilación de DEA.
- Servicios.

Figura 7.38 Planta endulzadora (Girbotol).



Para hacer una descripción de los procesos que se llevan a cabo en la planta endulzadora, en el diagrama de flujo mostrado en la **Figura 7.39** se insertaron números que sirven como guía en el texto, anotándose con el siguiente formato [1.F39], el número 1 indica el equipo en que se realiza, conforme al diagrama de flujo mostrado en la figura 7.39.

### Absorción y lavado de gases

El gas amargo trae consigo líquidos de arrastre constituidos por agua, Hexano y pesados. Estas impurezas deben eliminarse para evitar que se incorporen a la solución extractante de DEA, utilizada en la absorción y produzca problemas de espumado en las torres de absorción y de reactivación. Por lo que en la primera etapa de proceso entra a un separador.

La corriente gaseosa que sale del separador pasa a torres de absorción [1.F39]. En estas la absorción de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$  se hace en contracorriente con solución acuosa de DEA al 15 % en masa, que se introduce por la parte superior de la torre de absorción. Debido al carácter exotérmico de la reacción de los gases ácidos con la DEA, la temperatura de salida de los gases es de  $49\text{ }^\circ\text{C}$  y la de la solución de DEA de  $61\text{ }^\circ\text{C}$ .

Los gases dulces que salen del absorbedor se envían a la torre de lavado [2.F39]. A la solución que sale de los absorbedores se le denomina “*DEA rica*” y se envía al tren de intercambiadores de calor [5.F39]. En esta etapa se separa el Etano, que se envía a la torre de purificación de Etano [3.F39].

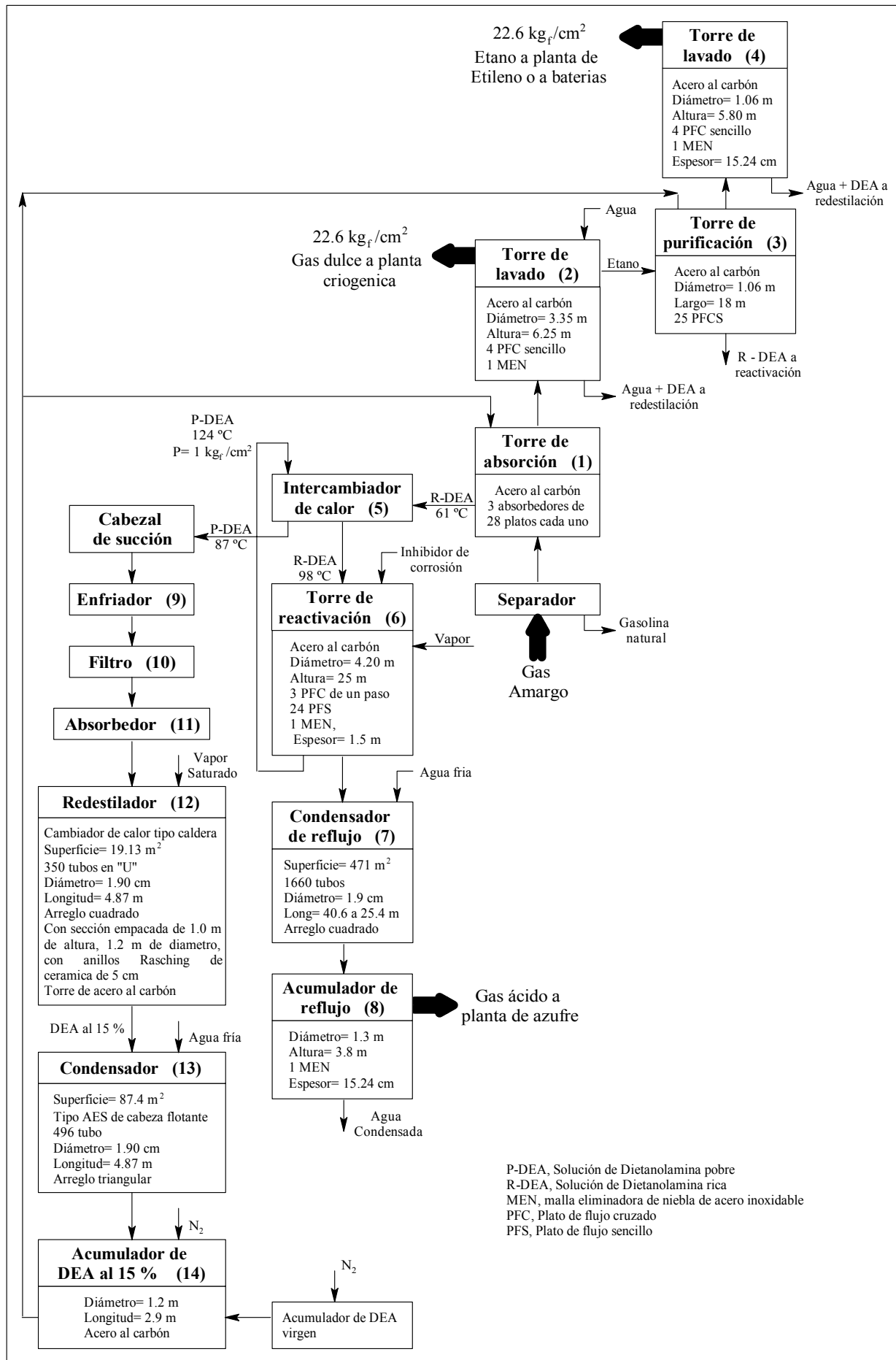


Figura 7.39 Proceso endulzamiento de gas ácido y recuperación de DEA.

En la torre de lavado [2.F39] de gases dulces, se inyecta agua por la parte superior de la torre a fin de eliminar las partículas líquidas arrastradas de la solución de DEA. El gas dulce lavado se envía a la planta criogénica. La solución de lavado (agua + DEA) se envía a redestilación [12.F39].

### **Sistema de purificación de Etano**

El Etano que se obtiene de la torre de lavado [2.F39], lleva trazas de gases ácidos que deben eliminarse antes de enviarlo a la corriente de Etano de la planta criogénica, por lo que se le envía a la torre de purificación de Etano [3.F39] en la que la eliminación de los compuestos ácidos se realiza de forma similar a la de la torre de absorción de gas amargo.

La solución de DEA que sale de la torre de purificación se envía a reactivación [6.F39] y la corriente de gas a la torre de lavado [4.F39].

En la torre de lavado de Etano [4.F39] el etano purificado se alimenta en contracorriente con agua para quitarle las partículas arrastradas de solución de DEA. El Etano purificado y lavado se envía como producto a las baterías de la planta o como alimentación a la planta de Etileno.

### **Reactivación de DEA**

#### **➤ Tratamiento de la solución de DEA rica**

La solución de DEA rica que se envió a los intercambiadores de calor [5.F39] para calentarla a 98 °C por intercambio de calor con la solución de DEA pobre a 124 °C proveniente de los intercambiadores de calor [5.F39], se envía ahora a la torre de reactivación [6.F39], a la cual entra por la parte superior de la torre.

En la torre de reactivación [6.F39] los gases ácidos disueltos en la solución de DEA se separan por calentamiento, el fenómeno de absorción de gas ácido es reversible. El aumento de temperatura se lleva a cabo inyectando vapor.

A medida que asciende el vapor en la torre se condensa, cediendo calor latente equivalente al calor de reacción necesario para liberar a los gases ácidos y aparte arrastrar la masa de gases ácidos desprendidos. Conforme la corriente de gases asciende, la cantidad de vapor disminuye y la de gas ácido aumenta.

Los gases ácidos que salen de la torre de reactivación se envían a los condensadores de reflujo [7.F39]. La solución de DEA que sale de la torre, se denomina “DEA pobre” y se envía a los intercambiadores de calor [5.F39].

Los gases ácidos que entran a los condensadores de reflujo [7.F39], están a una temperatura de 108 °C y a una presión de 1  $kg_f/cm^2$ . En esta etapa se condensa el agua que viene en forma

de vapor. Los gases ácidos salen hacia el acumulador de reflujo [8.F39] a una temperatura de 46 °C y a una presión de 0.76  $kg_f/cm^2$ .

Los acumuladores de reflujo [8.F39] sirven para dos propósitos: 1) Separar el gas ácido del agua que se condensó en los condensadores de reflujo y 2) darle un tiempo de residencia en el equipo antes de recircularla a los reactivadores [6.F39]

### **Redestilación de DEA**

#### **➤ Tratamiento de la solución de DEA pobre**

La solución de DEA pobre que se utilizó para el calentamiento en los intercambiadores de calor, [5.F39] de los que sale con baja presión, para poder enviarla a los absorbedores es necesario elevar la presión por medio de bombas centrífugas, para que en la descarga tenga una presión de 28  $kg_f/cm^2$  manométrica. Para evitar la formación de espuma en los absorbedores se agrega un antiespumante, como el ocerrol, antes de entrar a los absorbedores [11.F39]. El 10 % de solución de DEA pobre se envía a redestilación [12.F39], el restante 90 % pasa a los enfriadores [9.F39], de los que sale a 46 °C y de aquí se manda a los filtros [10.F39] con objeto de quitarle los sólidos, tales como el sulfuro de hierro, que contribuye generalmente a la corrosión de los equipos que operan a temperaturas mayores de 100 °C.

El sulfuro de hierro se forma debido a que los productos de degradación de la DEA, por descomposición térmica o por reacción irreversible con el H<sub>2</sub>S y el CO<sub>2</sub> absorbidos (del tipo poliaminas como la Hidroxietilendiamina, Hidroxihetilimidazolidona y una oxozolidona), actúan como agentes quelatantes en la solución caliente, y se vuelven inestables cuando se enfrían, formando quelatos de hierro del material con que está construido el equipo. Los quelatos de hierro reaccionan posteriormente con el H<sub>2</sub>S, para formar el FeS<sub>2</sub>, que precipita.

Las corrientes de salida de los filtros [10.F39] y la de la torre de enfriamiento [9.F39] se reúnen en una sola corriente que se envía a los absorbedores [11.F39]. De aquí se manda a redestilación [12.F39].

La eliminación de compuestos de degradación de la DEA se hace en los redestiladores [12.F39]. La operación de los redestiladores es cíclica, se emplea como medio de calentamiento vapor saturado. El flujo utilizado depende de la concentración de ácido, al inicio del ciclo se carga aproximadamente 1 kg de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> por cada 30 kg de solución, con la finalidad de formar sales correspondientes a los ácidos de alto punto de ebullición, la cantidad de carbonato de sodio estará determinada por la acidez de la solución a recuperar.

Al principio de cada ciclo solamente destillará agua, a medida que aumenta el punto de ebullición destillará DEA como solución diluida, estableciéndose un flujo constante de destilación de DEA al 15 % a una temperatura de 130 °C y a una presión de operación de



$0.35 \text{ kg}_f / \text{cm}^2$ . La solución de DEA pobre a redestilar se alimenta por la parte inferior, manteniendo en cada redestilador un nivel constante.

A medida que avanza el ciclo, la concentración de contaminantes aumenta. También la temperatura aumenta hasta  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ , en este momento se interrumpe la alimentación de DEA y se introduce condensado. El condensado provocará que la solución se diluya, permitiendo una mayor recuperación de DEA. Cuando la concentración de DEA en el condensado es del 1 % en masa, se suspende la operación.

La solución evaporada en los redestiladores sale hacia los condensadores [13.F39]. La cantidad de solución que se condensa es variable y depende de la etapa en la cual se encuentre la operación de redestilación. El medio de enfriamiento es agua. La solución no solamente se condensa, sino también se subenfria, manteniéndose un sello de líquido de 18 cm de altura en el condensador.

El líquido subenfriado se almacena en los acumuladores de DEA redestilada [14.F39]. A medida que progresa el ciclo de redestilación el nivel de líquido aumenta en el tanque. Se inyecta nitrógeno para mantener una atmósfera inerte, evitando la presencia de oxígeno.

Se tiene un tanque acumulador de DEA pura como reserva, para reponer las pérdidas. Este tanque tiene una capacidad de  $212 \text{ m}^3$ . Al igual que en los acumuladores de solución de DEA redestilada, se introduce  $\text{N}_2$  para mantener una atmósfera inerte. A este paro se le denomina intervalo de gas inerte, para evitar dejar sin sello a los tanques.

### Servicios auxiliares

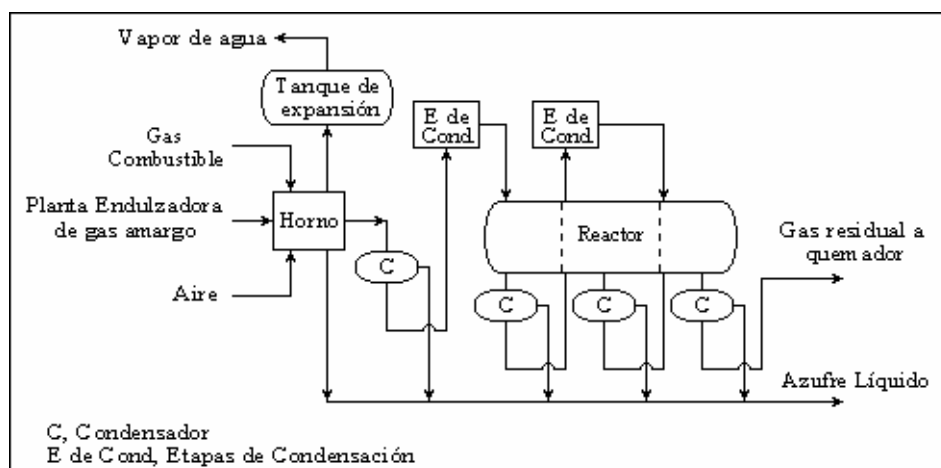
- Sistema de drenaje químico.
- Generación de vapor.
- Sistema de agua de enfriamiento.
- Sistema de adición de anticorrosivo y antiespumante.

## PLANTA DE AZUFRE (UNIDAD RECUPERADORA DE AZUFRE, SRU)

El diseño de esta unidad está basada en el proceso CLAUSS<sup>®</sup> en el cual, a partir de  $\text{H}_2\text{S}$  gas (gas ácido) se le da un tratamiento para obtener azufre elemental, de esta forma se elimina el azufre de la corriente gaseosa. El gas residual se envía hacia el oxidador térmico. El sulfuro de hidrogeno es altamente tóxico por lo que es necesario separarlo, formando un compuesto menos reactivo con la finalidad de no liberar a la atmósfera contaminación. El gas ácido proviene de la planta endulzadora de gas amargo. Vea la **Figura 7.41**.

El proceso de tratamiento de la SRU consiste de una etapa térmica, seguida de dos etapas catalíticas denominadas Claus y una etapa en el convertidor SUPERCLAUSS®.

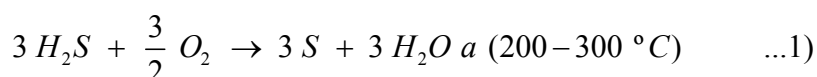
Figura 7.40 Planta de azufre.



### Proceso Claus

En el proceso Claus la oxidación del sulfuro de hidrógeno se realiza en presencia de aire.

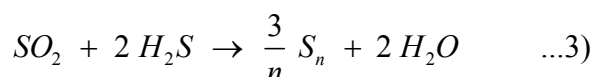
El equipo para el proceso consiste de un horno de alta temperatura (H), dos reactores (R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>) y una torre de lavado (T L). La producción de azufre elemental se describe como:



La reacción anterior ocurre en dos etapas, la primera utiliza catalizadores en el horno, oxidándose parte del H<sub>2</sub>S en el gas a tratar para la formación de dióxido de azufre según la reacción [1.F41]:



Posteriormente, en el primer reactor, que contiene un catalizador de alumina activada con óxidos de cobalto y molibdeno, se eleva la temperatura de los reactivos de 320 a 390 °C y se lleva a cabo la primera reacción de producción de azufre elemental, misma que ocurre por la presencia de SO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S en el sistema, [2.F41]:

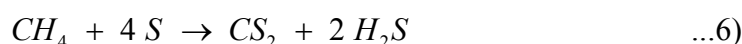
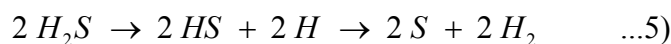


La reacción anterior es altamente exotérmica, por lo que es necesario implementar sistemas de los gases de control y temperatura y para la condensación de la primera porción de azufre elemental formado [4.F41]. En el segundo reactor [3.F41] el H<sub>2</sub>S restante es oxidado en

presencia de dióxido de carbono a una temperatura de 250 a 270 °C con un catalizador de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, según:



La torre de lavado trabaja a 120 °C usando reflujo de azufre proveniente de un tanque en el extremo inferior de la misma, que sirve para lavar el azufre elemental formado [5.F41]. Los residuos que abandonan en fase gaseosa esta columna son N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> y residuos sin reaccionar de H<sub>2</sub>S y SO<sub>2</sub>. La formación de otros compuestos de azufre es inevitable y debido a la presencia de otros hidrocarburos en la alimentación del proceso, se forman principalmente productos alternos como el CS<sub>2</sub>, COS y también se consideran como contaminantes. Las reacciones que se llevan a cabo en el horno [1.F41], son:



Las que ocurren en los reactores, [2,3.F41].

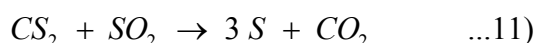
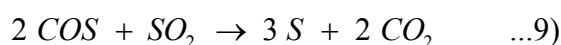
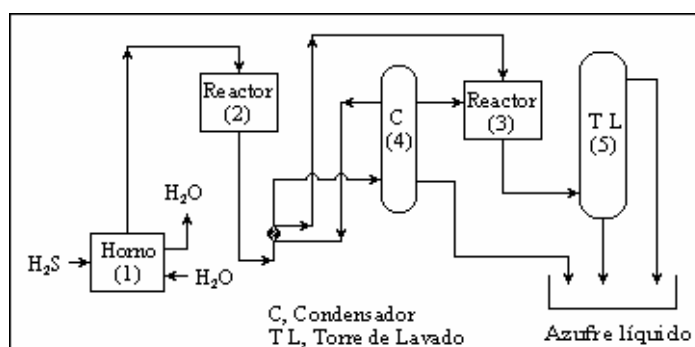


Figura 7.41 Proceso Claus.



### Proceso SUPERCLAUSS

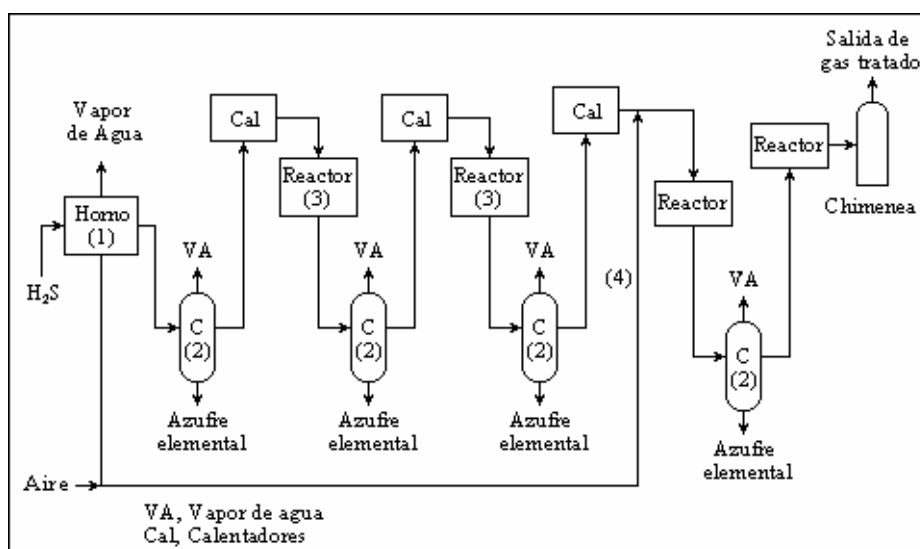
Este proceso consiste en una etapa térmica [1.F42] seguida de tres unidades de reacción catalíticas. Entre cada uno de los reactores existen condensadores [2.F42] donde se remueve el azufre elemental. Dos de los reactores [3.F42] están empacados con un catalizador Claus estándar mientras que el tercer reactor está empacado con el nuevo catalizador selectivo SUPERCLAUSS. En la etapa térmica, el gas ácido es quemado subestequiométricamente con una cantidad controlada de aire de combustión, de tal modo que el gas emitido del segundo

reactor contiene de 0.8 a 1.5 % en volumen de H<sub>2</sub>S. El gas de cola remanente es completamente oxidado en un incinerador antes de ser descargado por una chimenea, [4.F42].

Algunas características de este proceso son:

- Puede aplicarse en plantas nuevas o ya existentes.
- El catalizador oxida completamente el H<sub>2</sub>S a azufre elemental; además no es sensible a la presencia de vapor de agua.
- No presenta una oxidación posterior del SO<sub>2</sub>, aún en presencia de un exceso de oxígeno.

Figura 7.42 Proceso SUPERCLAUSS.



### Descripción de las Etapas

#### ➤ Etapa térmica

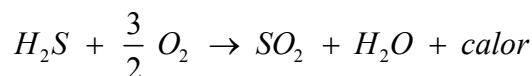
El proceso SUPERCLAUSS<sup>®</sup> está basado en la combustión parcial de sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S) con una proporción controlada de aire para lograr la oxidación de todos los hidrocarburos presentes en la alimentación y obtener un 0.5 a 0.8 % en volumen. de H<sub>2</sub>S en la entrada del convertidor de oxidación selectiva (convertidor SUPERCLAUSS<sup>®</sup>).

En el proceso Claus convencional la proporción de aire a gas ácido se mantiene para producir una proporción de H<sub>2</sub>S a SO<sub>2</sub> exacta de 2:1 en el efluente de gases de la sección catalítica, esta proporción es importante en el proceso Claus. En el proceso SUPERCLAUSS<sup>®</sup> la proporción de aire-gas ácido se ajusta para alcanzar una proporción H<sub>2</sub>S:SO<sub>2</sub> > 2:1. La concentración de H<sub>2</sub>S se mantiene en el rango de 0.5 a 0.8 % en volumen.

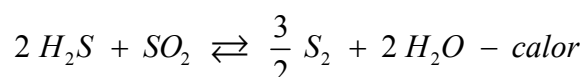
Para satisfacer esto se controla el flujo de aire que se inyecta, cuidando que la concentración de oxígeno sea menor que la estequiométrica. A este paso, en el ámbito técnico se le dice que opera en desproporción (H<sub>2</sub>S:SO<sub>2</sub> > 2:1), en otras palabras, si la concentración de H<sub>2</sub>S entrante al convertidor SUPERCLAUSS<sup>®</sup> es:

1. Muy alta, se agrega más aire al quemador para crear más  $SO_2$ .
2. Muy baja, se agrega menos aire al quemador.

La reacción principal en el quemador es:



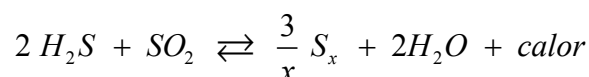
El mayor porcentaje del  $H_2S$  residual se combina con el  $SO_2$  para formar azufre de acuerdo a la reacción de equilibrio siguiente:



Con esta reacción (reacción de Claus) se forma azufre en fase vapor en el quemador y en el horno de reacción.

#### ➤ Etapas catalíticas Claus

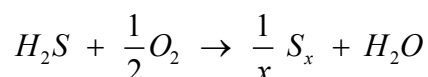
Las dos etapas de reacción catalítica siguientes incrementan aún más la conversión global a azufre. En los convertidores el equilibrio Claus se desplaza al lado del azufre usando el catalizador Claus.



La condensación después de un convertidor Claus hace posible una mayor conversión a azufre en la siguiente etapa catalítica.

#### ➤ Etapa del convertidor SUPERCLAUSS®

El gas de esta etapa se mezcla con determinado flujo de aire antes de entrar en el convertidor de oxidación selectiva o convertidor SUPERCLAUSS®, en el cual se utiliza un catalizador especial para la oxidación selectiva de  $H_2S$  a azufre elemental. La siguiente reacción toma lugar:



Con esta reacción se pueden obtener altos niveles de conversión a azufre elemental.

### ➤ Proceso de desgasificación de azufre

El azufre líquido producido en la SRU contiene cerca de 300 *ppm* de  $H_2S$ , -como polisulfuros hidrogenados ( $H_2S_x$ ) y parte disuelto físicamente-. Este azufre líquido se desgasifica del  $H_2S$  antes de ser transportado para su embarque. La desgasificación se realiza mediante el proceso de desgasificación Shell, que reduce el contenido de  $H_2S$  a menos de 10 *ppm*.

La desgasificación se obtiene inyectando aire a través de difusores (spargers) inmersos en el azufre líquido, desorbiendo en parte el  $H_2S$  disuelto en el azufre y en parte oxidándolo a azufre elemental. Más aún, la remoción de  $H_2S$  del azufre promueve la descomposición de los polisulfuros en  $H_2S$  y azufre elemental.

La importancia de llevar a cabo la desgasificación del azufre radica en las siguientes razones:

- Disminuir la toxicidad del producto para su manejo y su transportación.
- Evitar cualquier riesgo de explosividad debida al  $H_2S$  venteando el producto líquido durante su manejo.
- Evitar que el producto líquido sea corrosivo.
- Reducir la emisión de  $H_2S$  a la atmósfera.
- Mejorar las características del producto formado, que es azufre sólido.

Los polisulfuros tienden a romperse con tiempos de residencia prolongados, por mayor agitación y por enfriamiento.

Generalmente las desgasificaciones del azufre esta en función del tiempo de residencia y el grado de recirculación (agitación).

Los factores que afectan el grado de desgasificación son:

- Concentración total inicial del  $H_2S$ , en el azufre líquido.
- La proporción de  $H_2S:H_2S_x$  en el azufre líquido.
- El uso de catalizador o no.
- El número de etapas de agitación y el grado de agitación que se lleva a cabo en cada etapa.
- El contenido de  $O_2$  en el aire de barrido (o el aire de desorción en el proceso Shell).
- El tiempo total de residencia.

### Servicios auxiliares

- Sistema de vapor y condensado
- Vapor a distintas presiones
- Agua de alimentación a calderas de baja presión
- Gas combustible

- Nitrógeno
- Dosificación de solución de fosfato trisódico

## **PLANTA DE RECUPERACIÓN DE ETANO Y FRACCIONAMIENTO DE LICUABLES (CRIOGÉNICA)**

La Planta de Recuperación y Fraccionamiento de Etano y Licuables está diseñada para recuperar el Etano, Propano, Butano, pentanos e hidrocarburos más pesados contenidos en el gas natural proveniente de la planta endulzadora (Planta Girbotol).

### **Descripción de las secciones**

La unidad consta de una Sección Criogénica, una de Fraccionamiento y una Sección de Refrigeración que emplea Propano como medio refrigerante.

#### **➤ Sección Criogénica**

En esta sección el gas endulzado se somete a un enfriamiento que tiene por objeto la condensación parcial del mismo, a fin de separar en forma líquida el Etano y demás licuables que se enviarán a la sección de fraccionamiento. El gas residual se maneja a dos niveles de presión, una para inyectarlo a gasoducto y otra para manejarlo como gas combustible.

Eventualmente, también podrá unírsele antes del compresor una corriente de Etano procedente de la Torre Desetanizadora de la sección de fraccionamiento, situación que se presentará cuando no opera la planta de Etileno, o cuando exista rechazo de carga de Etano de la Planta de Etileno.

#### **➤ Sección de Fraccionamiento**

En esta sección se lleva a cabo la separación de los componentes de la corriente de Etano y licuables que provienen de la Sección de Criogénica. De las torres de fraccionamiento se obtiene el Etano, Propano, Butano, pentanos y compuestos más pesados.

El Etano se manda a endulzamiento. El Propano se endulza mediante tamices moleculares y se envía a almacenamiento. Lo mismo ocurre con el Butano, pentanos y compuestos más pesados.

#### **➤ Sección de Refrigeración**

El sistema de refrigeración se usará para suministrar enfriamiento a las corrientes del proceso a tres niveles de temperatura: 0.0 °C, -17.8 °C y -45.6 °C.

Se emplea Propano tratado como medio refrigerante. El tratamiento del Propano refrigerante tiene por objeto la eliminación del agua, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> y otras impurezas, y para ello se le hace pasar a través de un lecho de tamices moleculares. La sección de refrigeración constituye un proceso cíclico y las pérdidas ocasionadas por pequeñas fugas se reponen con Propano, que es tratado antes de adicionarse al sistema.

### Descripción del flujo

#### ➤ Sección Criogénica

La alimentación a la planta es el gas natural sin presencia de ácido sulfhídrico y dióxido de carbono, y se comprime hasta una presión de  $48.6 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$  manométrica, en donde se postenfía y se deshidrata [1.F43].

La deshidratación del gas dulce tiene por objeto eliminar el contenido de agua por adsorción en alúmina y tamices moleculares; esto para evitar la formación de hidratos con hidrocarburos y la precipitación de hielo, que obstruirían las líneas y equipos de proceso.

El gas dulce deshidratado se enfría con gas residual de proceso y refrigeración de Propileno condensado en forma parcial, y separando la mezcla líquido-vapor en el tanque, que es el primer separador a la torre agotadora. Esta separación tiene la finalidad de disminuir el flujo y la carga térmica [2.F43].

El líquido separado en el tanque se precalienta y envía hacia la torre agotadora [3.F43]. A la corriente de esta torre se le eliminan los hidrocarburos ligeros; estos forman el producto del domo, Metano y Etano en mayor proporción y el producto del fondo (Propano e hidrocarburos más pesados) se envía a la sección de fraccionamiento.

Partiendo del separador [2.F43], el vapor separado es enfriado con gas residual de proceso, y va hacia la carga de alimentación de la desmetanizadora y el gas residual de proceso de baja presión es condensado en forma parcial a una temperatura de  $-65 \text{ }^\circ\text{C}$ , temperatura necesaria para recuperar el etano y licuables, que es la finalidad de la planta, [4.F43].

La mezcla resultante de líquido y vapor se separa en el tanque de succión [5.F43], el vapor se envía a los turboexpansores de alimentación de la torre desmetanizadora, donde se expande a una presión de  $16.2 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$  manométrica y enfriándose a  $-97.2 \text{ }^\circ\text{C}$ , formando una mezcla líquido-vapor que se envía a la torre desmetanizadora [6.F43], separándose ambas fases en el domo de la misma.

Cabe mencionar que los turboexpansores son equipos que proveen una refrigeración al proceso, y una recuperación de energía que sirve para accionar los compresores de gas residual a alta presión en una primera etapa.



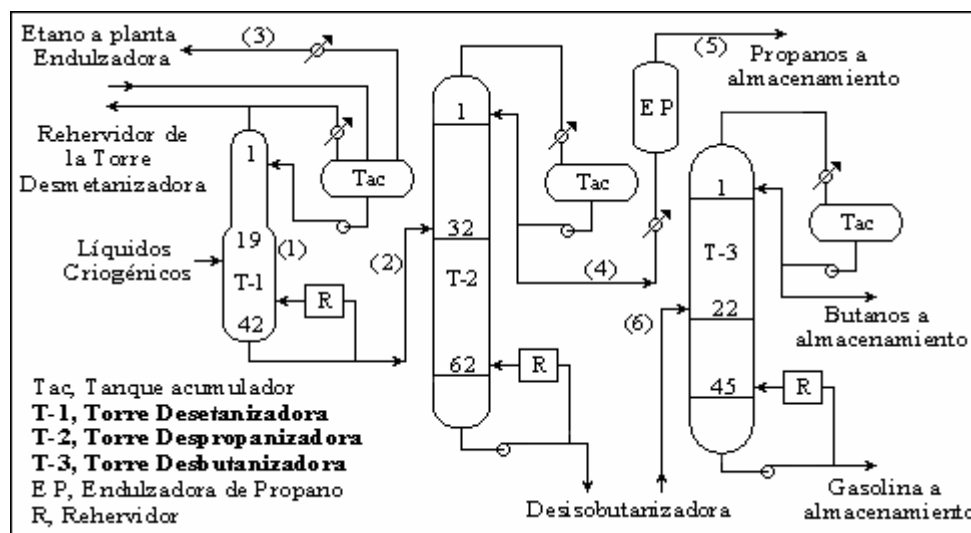


se usa como reflujo y el otro hacia la Torre Despropanizadora, [4.F44]; al pasar por la Despropanizadora llega hacia la endulzadora de Propano [5.F44] que emplea tamices moleculares, las cuales eliminan el H<sub>2</sub>S y el CO<sub>2</sub> y finaliza como Propano.

Los fondos de la Torre Despropanizadora tienen dos corrientes: una hacia el rehervidor y otra constituye la alimentación de la torre desbutanizadora [6.F44]. La corriente de fondos de la despropanizadora contiene butanos, pentanos y pesados. De la Despropanizadora se obtienen los butanos por el domo y los hidrocarburos restantes por el fondo. Cabe mencionar que de la Torre Despropanizadora va hacia la Desbutanizadora, y de ésta va hacia la Desisobutanizadora.

Los vapores del domo se condensan totalmente formando una mezcla líquida de butanos, parte de la cual se emplea como reflujo, y parte como otro producto que se envía a límites de batería, previo enfriamiento. El fondo de la Desbutanizadora tiene dos corrientes: una hacia el rehervidor, que es un calentador a fuego directo, y otra que es el enfriador de pentanos e hidrocarburos más pesados a límites de batería.

Figura 7.44 Proceso de fraccionamiento.



### ➤ Sección de Refrigeración

La sección de refrigeración constituye un proceso cíclico, por lo cual prácticamente es necesario operar el sistema en forma continua; sin embargo, deben sustituirse las pérdidas ocasionadas por pequeñas fugas, para lo cual el Propileno se trata antes de adicionarse al sistema.

Dicho tratamiento consiste en hacer pasar el Propileno procedente de un tanque de almacenamiento a través de un lecho de tamices moleculares, las cuales eliminan las impurezas como agua, ácido sulfhídrico, dióxido de carbono, etc.

El ciclo de refrigeración se inicia enfriando el Propileno tratado con corrientes de proceso; esto da como resultado un aumento en la eficiencia del ciclo y una disminución en la cantidad de refrigerante, que a su vez implica un menor consumo de potencia en el compresor. Después de enfriarse, aproximadamente a una temperatura de 5.6 °C, la corriente de Propileno se divide en

dos: una de ellas se envía a los intercambiadores, donde se evapora a una temperatura de 0.0 °C para satisfacer los requerimientos a dicho nivel, y la otra corriente se envía al tanque de succión de la tercera etapa del compresor de refrigeración. En ese tanque el vapor se une al procedente de los intercambiadores, para enviarse a la tercera etapa del compresor, mientras que una parte del líquido separado se envía hacia el intercambiador donde satisface la carga de refrigeración a nivel de -17.8 °C. El restante se envía al tanque de succión de la segunda etapa del compresor. Los vapores separados y los procedentes del enfriador de gas constituyen el flujo a la segunda etapa del compresor de refrigeración, mientras que el líquido separado se envía a los enfriadores de gas de carga para suministrar refrigeración a -45.5 °C. De los intercambiadores anteriores, el vapor generado pasa a través del tanque de succión de la primera etapa del compresor, y de éste a la succión baja del compresor.

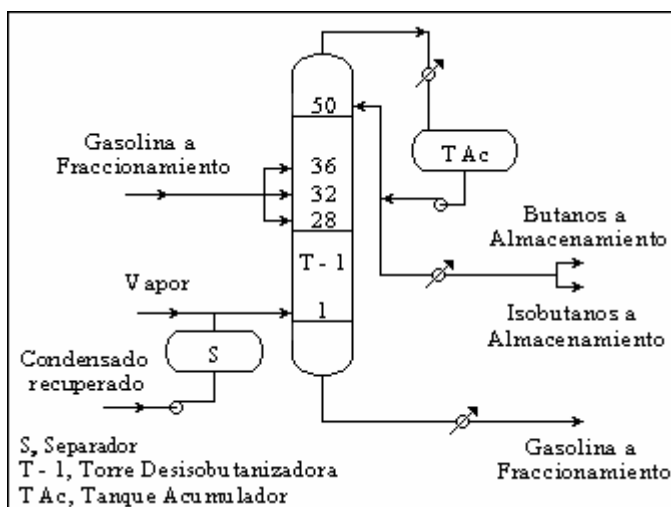
La descarga del compresor de Propileno refrigerante, que se encuentra a 19  $kg_f/cm^2$  manométrica, se envía al condensador, que emplea agua de enfriamiento para condensar y enfriar ligeramente. El propileno subenfriado se manda al tanque acumulador para iniciar otro ciclo de refrigeración.

**PLANTA DESISOBUTANIZADORA CO**

Esta planta tiene como objetivo producir Isobutano de alta pureza mediante la destilación de la gasolina despropanizada proveniente de la sección de fraccionamiento de la planta criogénica, específicamente del fondo de la torre despropanizadora. Vea la **Figura 7.45**.

La gasolina se envía a la torre desisobutanizadora para producir Isobutano puro y se regresa a fraccionamiento para desbutanizarse en la torre.

Figura 7.45 Descripción del proceso de la Desisobutanizadora CO.



**Proceso**

La planta desisobutanizadora “CO” procesa mezclas de butanos provenientes de la planta criogénica, produciéndose Butano e Isobutano.

La separación se realiza mediante una destilación de la mezcla como se indica a continuación:

- La mezcla de Butanos, proveniente del acumulador de reflujo de la torre desbutanizadora de la planta criogénica se alimenta a  $57\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $6.58\text{ kg}_f/\text{cm}^2$  a la torre desisobutanizadora, la cual opera a  $52\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $6.5\text{ kg}_f/\text{cm}^2$  en el domo y a  $68\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $7.2\text{ kg}_f/\text{cm}^2$  en el fondo. La alimentación se realiza en el plato 36 de la torre, de un total de 50. Adicionalmente se disponen de los platos 32 y 28 como platos de alimentación.
- Los gases que salen por el domo de la torre se envían al condensador de Isobutano que utiliza agua como medio de enfriamiento para condensarlos totalmente. De este equipo se envía el condensado al acumulador de la torre desisobutanizadora, el cual opera a  $52\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $6.15\text{ kg}_f/\text{cm}^2$ . La presión de la torre se controla mediante el flujo del agua de enfriamiento en el condensador.
- En el domo de la torre se inyecta, a la altura del plato 50, como líquido de reflujo el Isobutano del tanque acumulador. Si el Isobutano no cumple con las especificaciones requeridas para su almacenamiento, el reflujo es total.
- Una vez que el laboratorio determina que la pureza del Isobutano es adecuada, se envía hacia el enfriador del Isobutano, (cambiador de doble tubo cuyo medio de enfriamiento es el agua), del cual sale el producto a  $42\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $6.8\text{ kg}_f/\text{cm}^2$  para ser enviado al acumulador de la torre desisobutanizadora, a almacenamiento o a tratamiento cáustico, esto último se hace en caso de no cumplir con la especificación de  $\text{H}_2\text{S}$  y/o la prueba de corrosión en cobre (ASTM D-1838).
- El Butano que sale por el fondo de la torre se hace pasar a través de un enfriador para enviarse a almacenamiento. Otra corriente que sale por el fondo, gasolina, se pasa a través del calentador de la torre desisobutanizadora para que se le suministre el calor necesario para la destilación usando vapor.
- El condensado de este vapor que sale del calentador se hace pasar a través de una trampa de vapor hacia el tanque separador de condensado, que opera a presión atmosférica, y desde este recipiente se bombea hacia el cabezal de condensado mediante la bomba de condensado.

Las especificaciones con las que deben de salir las corrientes de salida se muestran en la **Tabla 7.24.**

COMPONENTE	Isobutano	Butano
Etano	Trazas	Trazas
Propano	1.0 max.	0.5 máx.
Isobutano	95 max.	5.0 máx.
Butano	5.0 max.	95 máx.
Pentano	0.5 max.	0.5 máx.
Insaturados	1.0 max.	1.0 máx.
H <sub>2</sub> S	Menor a 200 ppm	-

El sistema de tratamiento con NaOH se utiliza en caso de que la corriente de Isobutano, tenga un contenido de 200 ppm de H<sub>2</sub>S. Con este tratamiento se disminuye la concentración hasta un máximo de 3 ppm, permitiendo que al analizarla en una laminita de cobre, se le clasifique como producto no corrosivo.

### Variables de proceso

*Flujo de alimentación.* El flujo de alimentación a la planta consiste principalmente de una mezcla de butanos, ésta llega de la Torre Desbutanizadora, de la Planta Criogénica, de la Sección de Fraccionamiento, por lo que dependerá de la carga y operación de la planta Criogénica.

*Flujo de Butano.* El Butano del fondo de la Torre Desisobutanizadora se envía a las esferas de almacenamiento.

*Flujo de Isobutano.* El condensado que se recibe en el acumulador de la Torre Desisobutanizadora se divide en dos corrientes. Una de ellas se envía como reflujo al plato 50 de la Torre mediante control de flujo; la otra, a tratamiento cáustico, en caso de requerirse para eliminar compuestos de azufre y de donde se enviará a almacenamiento, o directamente a almacenamiento en caso de estar dentro de las especificaciones.

*Composición.* Debido al tipo de proceso del cual procede la carga, que puede sufrir variaciones tanto en su propia alimentación como en sus condiciones de proceso, la composición que entra en la torre no será constante, variando dentro de un gran intervalo de valores.

Aunque la torre cuenta con tres posibles platos de alimentación (platos: 28, 32 y 36), cuya selección dependería de la composición de la carga, se ha tomado como práctica normal usar el plato 36, independientemente de su composición, ya que de otra manera se tendría que estar variando constantemente de localización la alimentación.

Para cargas pobres, se usarían los platos inferiores, lo que aumentaría la zona de rectificación.

*Temperatura.* La temperatura de operación de la torre se regula mediante el control de temperatura del fondo de la torre; el control de esta variable influye en el flujo de vapor de baja de 5.6 kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup> y 161 °C, que es el medio de calentamiento del calentador de la Torre Desisobutanizadora, regulando de esta manera la carga térmica suministrada a la Torre.

*Presión.* Para controlar la presión en la torre Desisobutanizadora, se regula el paso de agua de enfriamiento a través del condensador de Isobutano, el cual opera a condensación total, utilizando para ello una válvula de control. Al aumentar la presión se abre la válvula, permitiendo así un mayor caudal de agua que condensa una mayor cantidad de vapores; la operación contraria se presenta al disminuir la presión.

**PROCESADORA (EJEMPLO GENERAL)**

El objetivo fundamental de esta unidad es preparar el aceite para la planta de Absorción que se encuentra instalada en el mismo lugar y que opera con el gas producido en el campo.

La unidad fue diseñada específicamente para la destilación de crudo estabilizado y los productos que normalmente se obtienen son, además del aceite de absorción mencionado, gasolina, querosina, un corte de gasóleo y residuo. Vea la **Figura 7.46**.

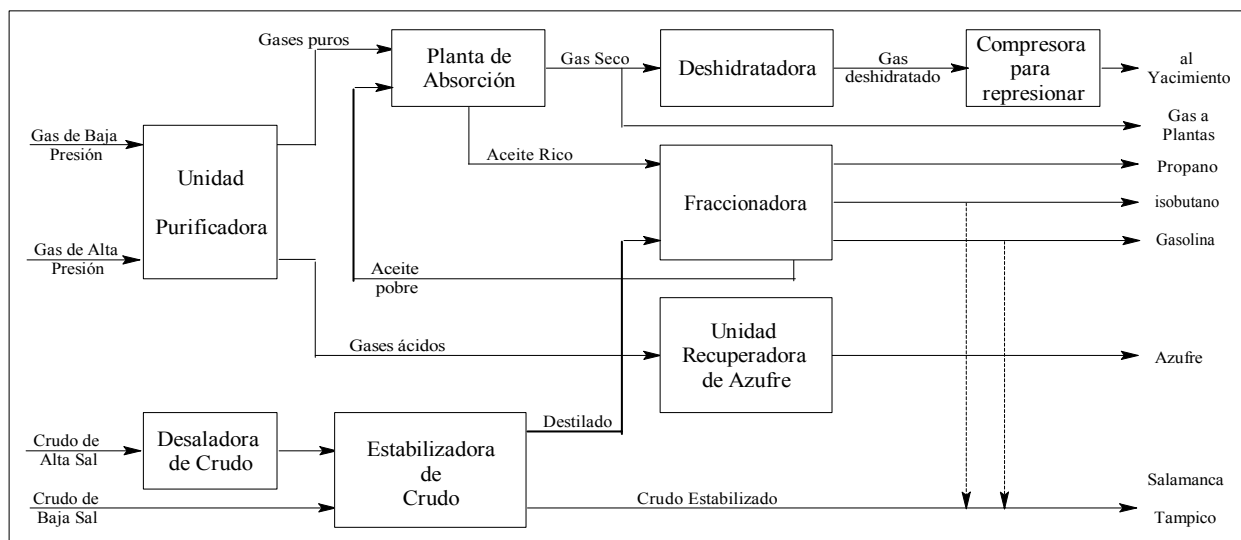


Figura 7.46 Diagrama general del proceso, del Complejo Procesador de Gas, Poza Rica, Ver.

**Planta de Absorción**

El objeto de las plantas de absorción es el de recuperar los hidrocarburos licuables que contiene el gas “húmedo”. Estos hidrocarburos están constituidos principalmente por Propano, Butano y todos aquellos del rango de la gasolina, por lo que las plantas de absorción se denominan generalmente como plantas de gasolina natural.

La planta de absorción es una consecuencia de los sistemas que se aplican para la mejor explotación del campo, es decir, forma parte de una serie de instalaciones planeadas para una explotación eficiente de los yacimientos.

Tal es el caso de los campos en que es necesario reinyectar el gas para mantener la presión en la formación o en aquellos yacimientos en que es necesario recircular el gas, porque de no hacerlo, se perderían para siempre destilados.

La operación de la planta de absorción consiste fundamentalmente en efectuar un lavado del gas por medio de una fracción de hidrocarburos que recibe el nombre de aceite de absorción. Este aceite, en contacto con el gas húmedo, disuelve los hidrocarburos pesados de que está compuesto y deja libre gas seco que abandona la planta.

El aceite de absorción se somete a una serie de operaciones de calentamiento y reducción de presión y deja en libertad los hidrocarburos que le quitó al gas húmedo, mismos que se fraccionan convenientemente, y el aceite de absorción pobre está en condiciones de iniciar una segunda operación o ciclo.

**Panorama general del Complejo procesador de gas y petroquímica básica de Poza Rica, Ver.**



En cada planta se escoge el tipo de aceite de absorción de acuerdo con la recuperación que se pretende y las condiciones de presión y temperatura para la que se diseñó la planta.

### **Instalaciones**

#### **➤ Sistema de recolección de gas y aceite**

El aceite producido de los pozos está acompañado de gas. Todos los pozos fluyen a baterías de separación, concentradas en ciertos lugares estratégicos situados en partes elevadas del terreno.

Estas baterías están compuestas por separadores que reciben directamente la producción de los pozos y después de liberar el gas se miden cuidadosamente ambas producciones.

Esta separación se efectúa generalmente en tres etapas: las dos primeras en separadores de alta y baja presión y la última en el tanque de asentamiento. Algunos pozos que no tienen la presión suficiente para fluir al separador de alta presión lo hacen directamente al de baja. El número de campos o baterías de separación se cambia constantemente por la ampliación de campos descubiertos.

➤ **Sistema de deshidratación de crudo**

En la producción de pozos, el crudo arrastra agua salada en menor o mayor grado, que es necesario eliminar. En las baterías de separadores se inyectan a la corriente de crudo compuestos desmulsificadores, con objeto de que el agua salada arrastrada se separe en los tanques de almacenamiento.

➤ **Unidad desaladora de crudo**

El crudo se separa con un contenido de sal superior a *68 kilos por millar de barril*.

Este crudo, clasificado como de alta sal, se procesa en una unidad desaladora, que por medio de un lavado con agua caliente la disuelve. La operación de esta planta es similar a la descrita para los equipos desaladores en las refinerías.

Una vez desalado el crudo se une a la producción de crudo de baja sal y la producción total se carga a la unidad estabilizadora.

➤ **Unidad estabilizadora**

La función de esta unidad es la de separar por medio de calentamiento aquellos gases e hidrocarburos ligeros que trae el crudo y que no fueron eliminados en las baterías de separación que trabajan a la temperatura atmosférica.

Consta de una torre que recibe el crudo previamente calentado a  $115\text{ }^{\circ}\text{C}$  y que separa hidrocarburos ligeros que pueden llegar hasta *4000 bpd (barriles por día)*. Del fondo de la torre se retira el crudo estabilizado, que ya puede ser bombeado y almacenado sin sufrir pérdidas de componentes valiosos.

➤ **Unidades purificadoras de gas**

El gas separado en los campos o baterías de separación es recogido en los diversos sistemas de gasoductos recolectores, y transportado a las plantas para su tratamiento.

La función de esta planta es múltiple. En primer lugar es necesario eliminar impurazas que trae consigo, después, recuperar aquellos hidrocarburos ligeros del rango de la gasolina con objeto de dejar gas seco disponible para su transporte o para otros usos en el campo. Este gas en



un alto porcentaje se reinyecta al yacimiento, con objeto de mantener la presión del mismo de acuerdo con los programas de explotación que han sido trazados para la máxima recuperación de aceite y como consecuencia, mayor vida del campo.

La corriente total del gas se purifica antes de levantar su presión a  $44.2 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$ , necesaria para pasar al sistema de absorción. El proceso empleado es el Girbotol, que se lleva a cabo en tres unidades. La operación consiste en el lavado de gas por medio de una solución de DEA al 30 % para eliminar el  $\text{H}_2\text{S}$  y el  $\text{CO}_2$ . Este lavado se verifica en unas torres absorbedoras. Los gases ácidos eliminados en estos reactivadores se envían a la sección o unidad de recuperación de azufre.

### ➤ **Planta de Absorción**

La corriente de gas ya purificada pasa por el grupo de compresores correspondientes y eleva su presión de 23.9 a  $44 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$ . Se introduce a las torres de absorción, que son cuatro en paralelo, en las que se eliminan parte de los hidrocarburos, dejando un gas que usualmente se llama “gas seco”. La absorción o extracción de estos hidrocarburos se lleva a cabo por medio de la circulación en las torres de una nafta pesada ( $44.3 \text{ }^\circ\text{API}$ ). Esta nafta, llamada aceite de absorción, se introduce en las torres por su parte superior y al bajar y ponerse en contacto con el gas que se eleva, retiene los hidrocarburos que son solubles en ella en las condiciones de presión y temperatura a que trabajan las torres. El calor de absorción se elimina de las torres por medio de enfriadores externos.

El aceite de absorción rico que abandona las columnas se somete a una serie de operaciones de destilación con objeto de separar y fraccionar los hidrocarburos absorbidos y dejar el aceite libre de los mismos y listo para usarse nuevamente e iniciar otro ciclo de absorción.

Los diversos recipientes y torres fraccionadoras operan para la obtención de Propano, Isobutano, y gasolina natural.

El Propano se destina principalmente a gas licuado para usos industriales y domésticos. La corriente de Isobutano separado se inyecta al oleoducto que conduce el petróleo a la refinería; este Isobutano se vuelve a separar en la refinería y forma parte de la planta de alquilación.

La gasolina natural que se recupera puede bombearse mezclada al crudo de alimentación a cualquiera de las refinerías.

### ➤ **Unidad deshidratadora**

El gas que abandona las torres de absorción necesita deshidratarse antes de enviarse a México o de pasar al sistema de re-presión del yacimiento. El desecante empleado es el Dietilenglicol, con el propósito de inhibir la formación de hidratos.

➤ **Sistema de reinyección de gas al yacimiento**

La deshidratación de los gases se lleva a cabo en unas columnas en las que se pone en contacto con la solución de Glicol que se regenera en otras columnas especiales y queda lista para volverse a usarse en las primeras, constituyendo un ciclo continuo.

*Sistema para inyección de agua al yacimiento.* Además de la reinyección de gas se ha puesto en operación un sistema para inyectar agua al yacimiento para substituir al aceite extraído y al gas que no puede volverse a inyectar, a fin de obtener como efecto las condiciones de equilibrio más adecuadas para la mejor y más eficiente explotación del campo.

Antes de ser inyectada el agua, es necesario quitarle el oxígeno disuelto y agregarle calor con cuyas operaciones se garantiza su mejor comportamiento en la formación.

➤ **Unidad recuperadora de azufre**

El sulfuro de hidrógeno y el dióxido de carbono eliminados del gas en las unidades purificadoras del sistema Girbotol, abandonan estas plantas en los reactivadores de la DEA, y en forma de una corriente continua de gases ácidos se recibe en la unidad recuperadora de azufre, SRU.

Como características de importancia en esta unidad, se tiene una caldera recuperadora de calor que genera vapor en cantidad suficiente para todos los servicios de la planta y un equipo para solidificar el azufre, que consta de una banda refrigeradora de acero inoxidable.

### **Servicios auxiliares**

Dentro de los servicios auxiliares cabe destacar: la planta de calderas para generar vapor.

El sistema de agua para las torres de enfriamiento.

La estación central de bombas para la salida de productos.

Generalmente los productos obtenidos en la destilación no son suficientes en calidad ni cantidad para los requerimientos actuales, por lo tanto, se requiere transformar estos productos en otros de uso más conveniente. La mayor parte de estos procesos son *catalíticos* (90 %).

En relación con la aplicación de sus productos, el petróleo puede separarse en:

1. Combustible para automóviles, aviones y máquinas diesel.
2. Combustibles para calefacción e industrias (calderas).
3. Materia prima para la obtención de hidrógeno y gas para cocina.
4. Materia prima para productos químicos y petroquímicos.
5. Aceites lubricantes y grasas.

La baja calidad de la gasolina directa fue una de las razones principales para que se buscaran otras tecnologías de refinación, además de la destilación, en los laboratorios de investigación de las empresas petroleras. Así se fueron encontrando nuevos procesos como la desintegración térmica, la polimerización, la alquilación y otros. Después de haber resuelto el problema del octanaje de las gasolinas, la investigación química sobre las transformaciones de los hidrocarburos se enfocó a obtener nuevos procesos y productos petroquímicos.



Figura 7.47 Infraestructura de la Industria Petrolera Mexicana.

## PRINCIPALES PRODUCTOS OBTENIDOS DEL PROCESO DE REFINACIÓN DEL PETRÓLEO CRUDO Y DE GAS

El refino de petróleo ha evolucionado continuamente en respuesta a la demanda de productos mejores y diferentes por parte de los consumidores. El requisito original del proceso era producir queroseno como fuente de combustible para el alumbrado, más barato y mejor que el aceite de ballena. La elaboración del motor de combustión interna condujo a la producción de Benceno, gasolina y gasóleos diesel. La evolución del aeroplano hizo necesarios la gasolina de aviación de alto octanaje y el combustible para aviones de reacción, que es una forma más elaborada del producto original de las refinerías, el queroseno. Las refinerías actuales producen varios productos, muchos de los cuales se utilizan como materia prima para procesos de craqueo y fabricación de lubricantes, y para la industria petroquímica. En general se obtienen tres tipos de productos:

- Productos acabados, de suministro directo al mercado (gasolina, gasóleos).
- Productos semi-acabados, que servirán de base para mezclas posteriores (cortes lubricantes para la fabricación de aceite).
- Sub-productos o productos intermedios, tales como materia prima para la petroquímica.

Una clasificación en términos generales se puede ver en la **Tabla 7.25**. La aportación de los gases se da en la sección de tratamiento de gas natural.

<b>Tabla 7.25 PRINCIPALES PRODUCTOS DE UNA REFINERÍA.</b>	
<b>Producto</b>	<b>Uso</b>
Gases	Hidrógeno e hidrocarburos ligeros (gases industriales y petroquímica).
Gases licuados	Propano y Butano comerciales para uso doméstico e industrial.
Combustibles	Para motores de automóvil y de aviación.
Gasolinas especiales	Disolventes para uso en pinturas, para extracción de grasas, perfumes, quitamanchas.
Carburante	Aviones de reacción, turbinas de gas o cohetes.
Queroseno	Alumbrado, calefacción, señalización.
Gasóleo (diesel oil)	Para motores diesel.
Combustóleo (Fuel oil)	Combustible para instalaciones de calefacción doméstica o instalaciones industriales de poca potencia
Aceites ligeros	Base lubricante que forma parte de la composición de los aceites para motor o también para engrase de maquinaria ligera.
Aceites pesados	Base viscosa que entra en la composición de los aceites para motores.
Aceites de cilindros	Para máquinas de vapor y engrase en general.
Parafina y cera	Protección de alimentos y aislamiento eléctrico.
Fuel oil pesado	Combustibles para centrales eléctricas, o carburantes para grandes motores diesel fijos o marinos.
Asfalto	Carreteras, embalaje y moldeo.
Coque	Combustible industrial o fabricación de electrodos.



Figura 7.47 Infraestructura de la Industria Petrolera Mexicana.

## ELEMENTOS DE PETROQUÍMICA

*La Petroquímica es la elaboración de aquellos productos químicos que se derivan de los hidrocarburos del petróleo crudo y del gas natural. El término no incluye los hidrocarburos combustibles, lubricantes, ceras ni asfaltos.* La importancia de la petroquímica radica en la producción de grandes volúmenes de productos a partir de materias primas abundantes. El crudo es la materia prima ideal para la síntesis de la mayor parte de los productos químicos de gran consumo, ya que está formado por una gran variedad de compuestos que presentan todas las estructuras carbonadas posibles.

La mayor parte de los compuestos petroquímicos son orgánicos, pero también varios productos inorgánicos se producen en grandes cantidades a partir del aceite, como por ejemplo el amoníaco, el negro de humo, el azufre y el agua oxigenada.

La industria petroquímica emplea como materias primas básicas:

OLEFINAS	AROMÁTICOS
Etileno	Benceno
Propileno	Tolueno
Butilenos	Xilenos
Pentenos	-

La escasa disponibilidad de estos hidrocarburos debido al uso alterno que tienen en la fabricación de gasolina de alto octanaje ha obligado a la industria a usar procesos especiales para producirlos. El petróleo crudo casi no contiene hidrocarburos bencénicos ligeros como el Benceno, Tolueno y xilenos. Tampoco cuenta con gran cantidad de olefinas ni diolefinas de pocos carbonos como son el Etileno, Propileno, butenos, Butadieno e Isopreno. Sólo se obtienen al fabricar gasolinas.

### ORIGEN DE LOS HIDROCARBUROS BÁSICOS EN LA PETROQUÍMICA

Si se desea producir petroquímicos a partir de los hidrocarburos contenidos en el crudo, es necesario someterlos a una serie de reacciones para:

- Transformar los hidrocarburos en productos con una reactividad química más elevada, como por ejemplo el Etano, Propano, butanos, pentanos, hexanos etc., que son las parafinas que contiene el aceite, y convertirlos en Etileno, Propileno, butilenos, Butadieno, Isopreno, y aromáticos.

- Incorporar a las olefinas y a los aromáticos obtenidos en la primera etapa otros heteroátomos tales como el cloro, el oxígeno, el nitrógeno, etc., obteniéndose así productos intermedios. Es el caso del Etileno, que al reaccionar con oxígeno produce Acetaldehído y Ácido acético.
- Efectuar en esta etapa las operaciones finales que forman los productos de consumo. Algunos ejemplos son los poliuretanos, los cuales, dependiendo de las formulaciones específicas, pueden usarse para hacer colchones de cama, salvavidas, o corazones artificiales.

<b>Metano (Gas natural)</b>	Se obtiene al purificar el gas que sale de los pozos y separar los hidrocarburos licuables, es decir, aquellos más pesados que el Metano. La corriente de gas natural que se manda por los gasoductos puede usarse como combustible o bien como materia prima petroquímica.
<b>Etileno (Eteno)</b>	Este hidrocarburo olefinico se obtiene a partir del Etano que se separa de la corriente de gas que sale del pozo. El Etano se somete a una desintegración con vapor para obtener Etileno. Al mismo tiempo se obtiene un poco de propileno y de otros hidrocarburos más pesados. En países donde no hay Etano, se desintegra nafta o gasolina para obtener Etileno, pero con menores rendimientos. El Etileno es la base del grupo más numeroso de compuestos petroquímicos.
<b>Propileno (Propeno)</b>	Esta olefina se obtiene como subproducto de la desintegración catalítica de la nafta, proceso que se usa para mejorar su octanaje. Cuando ya no es suficiente el propileno obtenido como subproducto, como fue el caso de México en años recientes, se construyen plantas para producirlo. El Propileno es la cabeza de un grupo muy importante de derivados.
<b>Compuestos aromáticos</b>	Los compuestos aromáticos más usados en petroquímica son Benceno, Tolueno y xilenos (de los tres xilenos, el orto y el para son los de mayor demanda). Los compuestos aromáticos se obtienen en una planta de reformación catalítica, también llamada BTX, por las iniciales de los productos. Gran parte de compuestos aromáticos se destina a la preparación de gasolinas.
<b>Butanos</b>	Los butanos, tanto los que se separan del gas natural como los que se obtienen de otras corrientes de refinería, se transforman en Butadieno (1,3-Butadieno) y Butanol, dos de sus principales derivados.

### PRODUCTOS PETROQUÍMICOS DE LA PRIMERA ETAPA

En esta primera etapa se transforman los hidrocarburos vírgenes contenidos en el aceite y en el gas natural en productos más reactivos como son las olefinas, aromáticos ligeros, hidrógeno y monóxido de carbono.

#### Obtención de Olefinas

Las olefinas son hidrocarburos acíclicos insaturados. Los de mayor interés en cuanto a sus aplicaciones son el Etileno, Propileno, n-Buteno, Butadieno e Isopreno.

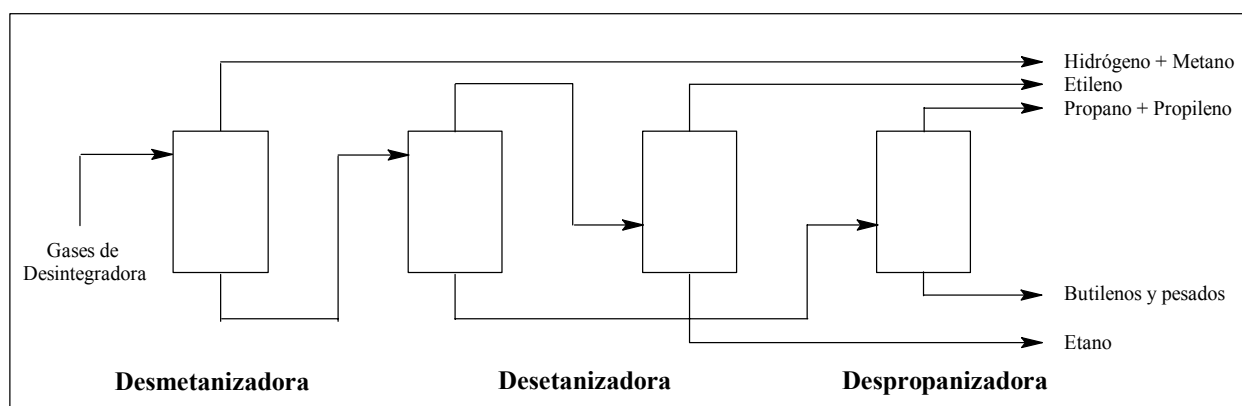
En países donde existen yacimientos ricos en gas natural, el Etileno y el Propileno se obtienen por desintegración térmica, usando como carga el Propano y el Butano contenidos en dicho gas. Pero, si no se dispone de grandes cantidades de Propano y de Butano, se usa el Etano como carga en el proceso de desintegración. En este caso los productos principales de la reacción son el Etileno, Metano e hidrógeno. México usa el Etano como carga en el proceso para la obtención de su Etileno, por lo que no es autosuficiente en Propileno.

El aprovechamiento de fracciones líquidas, como las que acabamos de mencionar, procura toda una serie de olefinas como son el Etileno, Propileno, butenos e isopentenos. También se forman diolefinas como el Butadieno y el Isopreno. Además de estos productos, se obtiene gasolina de alto octanaje rica en aromáticos. Vea la **Tabla 8.1**.

**Tabla 8.1 PORCENTAJE DE PRODUCTOS OBTENIDOS USANDO DIFERENTES CARGAS.**

Productos	CARGAS EN LA DESINTEGRADORA TÉRMICA EN %.				
	Etano	Propano	Butano	Nafta	Gasóleo
Etileno	80	46	40	33	28
Propileno	2	11	16	10	12
Gasolina Rica (Aromáticos)	1	6	7	20	17
Gases ligeros	12	28	22	19	12
Metano, Hidrógeno, Butilenos	1	5	10	8	8
Combustóleos	1	1	2	5	19

Para separar a las olefinas, los gases que salen del proceso de desintegración se someten a una serie de separaciones por medio de columnas de destilación. Vea la **Figura 8.1**.



**Figura 8.1** Destilación fraccionada de los gases de la desintegradora.

Los gases provenientes de la desintegradora (parcialmente licuados) se introducen a la primera columna de destilación llamada *desmetanizadora*, en donde se extraen el hidrógeno y el metano por el domo o parte superior de la columna.

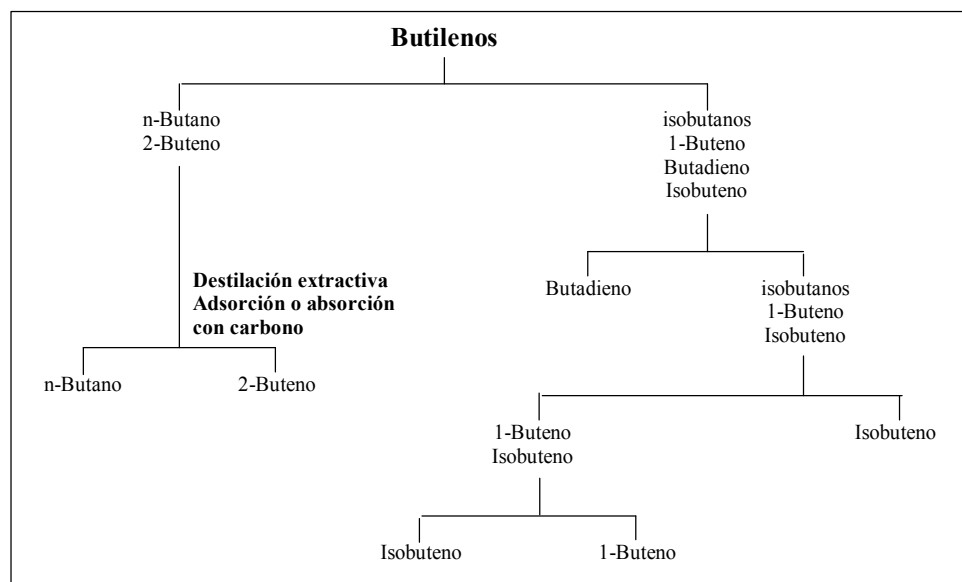
Los productos que salen del fondo se hacen pasar por una segunda columna llamada *desetanizadora*, en donde se separan el Etano y el Etileno por el domo para separarlos entre sí en una tercera columna. Lo que sale del fondo de la *desetanizadora*, se hace pasar por una columna llamada *despropanizadora*, en donde se separa por el domo una mezcla de Propano-Propileno.

Por el fondo de la *despropanizadora* se extrae la fracción que contiene las olefinas de cuatro átomos de carbono en adelante. Esta fracción se somete a otras separaciones para eliminar de la fracción C<sub>4</sub> los productos más pesados que fueron arrastrados por los gases de la *desintegradora*, tales como pentanos, pentenos, Benceno, Tolueno, etc. (todos ellos líquidos).

Por medio de otros procesos de separación se obtienen los butenos, isobutenos, Butano, Isobutano, Butadieno e Isopreno, vea la **Figura 8.2**.



Figura 8.2 Separación de la fracción de butilenos.



### Obtención de Hidrocarburos Aromáticos

Los aromáticos de mayor importancia en la industria petroquímica son: el benceno, el Tolueno y los xilenos. Estos hidrocarburos se encuentran en la gasolina natural en mínimas concentraciones, resultando incosteable su extracción.

Para producirlos se desarrolló el proceso denominado de desintegración catalítica, cuya materia prima de carga es la gasolina natural o nafta pesada, cuyo alto contenido de parafinas lineales y cíclicas (naftenos) constituye el precursor de los aromáticos. Uno de los procesos más comunes de reformación catalítica es el llamado de "platforming" que usa como catalizador platino soportado sobre alúmina.

Para separar los aromáticos entre sí, se puede utilizar cualquiera de los métodos siguientes:

1. Destilación azeotrópica
2. Destilación extractiva
3. Extracción con solvente
4. Adsorción sólida
5. Cristalización

### Obtención del Negro de Humo

El negro de humo es carbón puro con una estructura muy semejante a la del grafito. Contiene de 88 a 99.3 % de carbono, 0.4 a 0.8 % de hidrógeno, y 0.3 a 17 % de oxígeno. Se usa en el hule de las llantas, en la fabricación de tintas, lacas, pinturas, en cierto tipo de polietileno. El tamaño de las partículas varía desde 10 a 500 nm. Existen tres procesos generales para fabricar industrialmente el negro de humo, que son los siguientes:

- Proceso de canal
- Proceso de horno
- Proceso térmico.

La diferencia básica entre los dos primeros procesos y el último es que los procesos de canal y de horno obtienen los productos quemando parcialmente los materiales usados como materia prima, mientras que el proceso térmico consiste en descomponer los productos por medio de calor.

Los hidrocarburos utilizados como carga van desde gasóleos hasta residuos pesados. Estas cargas deben tener un alto porcentaje de aromáticos pesados o poliaromáticos, y un bajo contenido de azufre.

### **Obtención del azufre a partir del petróleo**

El azufre es un producto que se encuentra en abundancia en el petróleo crudo y en el gas natural. Se encuentra en sus principales derivados: ácido sulfhídrico y mercaptanos o tioles, los cuales se distinguen por su olor a huevo podrido.

Los derivados del azufre se encuentran presentes en todas las fracciones de la destilación del petróleo. Por lo tanto, es necesario someter todas las fracciones a los procesos llamados de *desulfuración*.

Algunas tecnologías efectúan la desulfuración usando catalizadores para efectuar esta transformación. El azufre que se obtiene de las fracciones petroleras es de una excelente calidad, con una pureza superior al 99 %, y se puede usar para fines farmacéuticos.

Es de importancia la eliminación de los derivados del azufre de las fracciones que van desde el gas hasta los gasóleos pesados, porque el azufre envenena los catalizadores y afecta la calidad de las gasolinas y la de los demás combustibles. Además, estos productos, cuando se queman con los combustibles, ocasionan problemas ecológicos muy graves.

## **MATERIAS PRIMAS PETROQUÍMICAS A PARTIR DE LOS HIDROCARBUROS VÍRGENES (SEGUNDA ETAPA)**

Comprenden la segunda etapa de las operaciones químicas las moléculas de olefinas y aromáticos. También se incluyen los productos formados por adición de diferentes moléculas de hidrocarburos a los petroquímicos básicos antes mencionados.

El Metano, Etileno, Propileno, butenos, Butadieno, Benceno, Tolueno, y p-Xileno son hidrocarburos que se consideran como la base de casi toda la industria petroquímica.

## PRODUCTOS DERIVADOS DE LOS HIDROCARBUROS PETROQUÍMICOS BÁSICOS

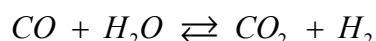
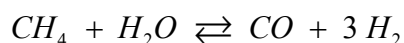
### Metano

El Metano se aprovecha para obtener el hidrógeno necesario en la fabricación de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) y Metanol ( $\text{CH}_3\text{-OH}$ ). Cabe mencionar que también suelen usarse el Etano, el Propano y el Butano como materias primas, aunque éstos tienen en sus moléculas menos átomos de hidrógeno por átomo de carbono que el Metano.

#### ➤ Gas de síntesis

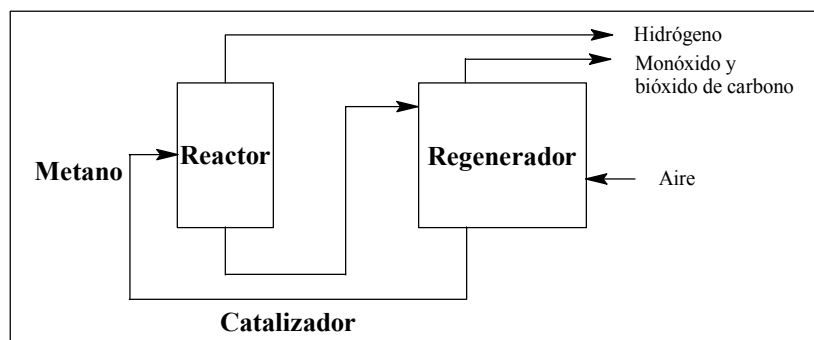
El hidrógeno se obtiene catalíticamente, quemando parcialmente el Metano en presencia de oxígeno y de vapor de agua, con lo cual se forma una mezcla llamada *gas de síntesis*, compuesta principalmente por  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , y  $\text{H}_2$ . El gas de síntesis se usa principalmente para hacer amoníaco y Metanol

Las principales reacciones que intervienen son las siguientes:



La **Figura 8.3** describe el diagrama del proceso para producir gas de síntesis.

**Figura 8.3** Diagrama del proceso para producir gas de síntesis.



#### ➤ Amoníaco

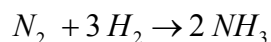
El amoníaco, ( $\text{NH}_3$ ), se fabrica a partir del nitrógeno del aire y del hidrógeno del Metano.

Las etapas que constituyen el proceso de fabricación del amoníaco son:

- Destilación del aire.
- Oxidación parcial del Metano con oxígeno.
- Eliminación del carbono.
- Conversión del monóxido de carbono con vapor de agua.
- Eliminación del bióxido de carbono formado.
- Eliminación del monóxido de carbono por medio de nitrógeno líquido.

- Formación de la mezcla nitrógeno + tres partes de hidrógeno.

La reacción de producción de amoníaco es:



Uno de los principales productos secundarios en la fabricación del amoníaco es el bióxido de carbono. Este gas tiene muchas aplicaciones industriales. Por ejemplo, cuando se comprime, el bióxido de carbono se transforma en el hielo seco. Otros usos son los de la fabricación del carbonato y del bicarbonato de sodio, usados en la industria farmacéutica.

**Usos industriales del amoníaco.** La mayor parte del amoníaco se usa para hacer fertilizantes: nitrato de amonio, sulfato de amonio, urea, fosfato de amonio. En la fabricación de reactivos químicos para hacer explosivos (ácido nítrico, Acrilonitrilo y ácido cianhídrico), plásticos, fibras sintéticas, papel, etc.

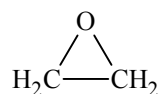
### Etileno

El etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) es una olefina con doble ligadura en la molécula, que permite introducir dentro de la misma muchos tipos de átomos, como el oxígeno, para hacer Óxido de etileno; el cloro, para dar el Dicloroetano; el agua, para darnos etanol, etc. Además permite unir otros hidrocarburos, como el benceno, para dar Etilbenceno, y otras olefinas útiles en la obtención de polímeros y copolímeros del Etileno.

- **Oxidación del Etileno.** La reacción de oxidación se lleva a cabo en fase gaseosa, haciendo pasar el Etileno y el oxígeno a través de una columna empacada con un catalizador a base de sales de plata dispersas en un soporte sólido.

Se usa para madurar las frutas, como herbicida y como fumigante, y sus derivados son el Etilénglicol, polietilénglicol, los éteres de glicol, las etanolaminas, etc.

Los principales usos de los productos últimos de los derivados del Óxido de etileno son: anticongelantes para los radiadores de autos, fibras de poliéster para prendas de vestir, polímeros usados en la manufactura de artículos moldeados, disolventes y productos químicos para la industria textil.



Óxido de Etileno

También se utiliza el Óxido de etileno en la producción de poliuretanos para hacer hule espuma rígido y flexible (el primero se usa para hacer empaques y el otro para colchones y

cojines). Otro uso de los derivados del Óxido de etileno lo constituye la fabricación de adhesivos y selladores para toda clase de superficies.

Algunos derivados del Etileno se muestran a continuación:

DERIVADO	ASPECTOS IMPORTANTES	USOS
<i>Oxidación del Etileno:</i> <b>Acetaldehído</b>	El proceso industrial consiste en hacer reaccionar el Etileno con una solución diluida de ácido clorhídrico que además contiene disueltos cloruros de paladio y de cobre, los cuales actúan como catalizadores. Éste es un intermediario muy importante en la fabricación de Ácido acético y de Anhídrido acético. Estos productos son como agentes de acetilación para la obtención de ésteres, que son compuestos químicos que resultan de la reacción de un alcohol, fenol, o glicol con un ácido.	El Acetaldehído sirve para fabricar Ácido acético y es la materia prima para la producción de un gran número de productos químicos como el 2-Etilhexanol, n-Butanol, Pentaeritrol, Cloral, Ácido cloroacético, piridinas, y ácido nicotínico. El pentaeritrol sirve para fabricar lubricantes sintéticos, el Cloral y el ácido cloroacético para hacer herbicidas, el 2-Etilhexanol para hacer plastificantes en presencia de oxígeno. Algunos de los ésteres que se derivan del Ácido acético y los alcoholes apropiados son los llamados acetatos de metilo, etilo, propilo, isopropilo, isobutilo, amilo, isoamilo, n-octilo, feniletilo, etc. Estos productos se usan como saborizantes y perfumes. Los ésteres derivados del Ácido acético también sirven como disolventes para extraer la penicilina y otros antibióticos de sus productos naturales. Se emplean como materia prima para la fabricación de pieles artificiales, tintas, cementos, películas fotográficas y fibras sintéticas como el Acetato de celulosa y el Acetato de vinilo.
<i>Adición de cloro al Etileno:</i> <b>Dicloroetano</b>	El etileno reacciona con el cloro cuando se encuentra en presencia de un catalizador de cloruro férrico, 40-50 °C y 15 atm. El principal producto de la reacción es el Dicloroetano.	El Dicloroetano encuentra su aplicación en la fabricación de Cloruro de vinilo que sirve para hacer polímeros usados para cubrir los asientos de automóviles y muebles de oficina, tuberías, recubrimientos para papel y materiales de empaque, fibras textiles, etc. El Dicloroetano también se utiliza para fabricar disolventes como el Tricloroetileno, el Percloroetileno y el Metilcloroformo, que se usan para desengrasar metales y para el lavado en seco de la ropa. Otras aplicaciones del Dicloroetano son la fabricación de Cloruro de etilo, Tetraetilo de plomo (TEP), Etiléndiamina, productos aminados y en la medicina sirve como disolvente para la extracción de esteroides.
<i>Adición de benceno al Etileno:</i> <b>Etilbenceno</b>	Se puede obtener por la extracción de los aromáticos de las reformadoras, y por síntesis a partir del Etileno con Benceno. La reacción del Etileno con Benceno para obtener Etilbenceno se lleva a cabo en presencia de catalizadores a base de ácido fosfórico adsorbido en arcilla.	El Etilbenceno se usa casi exclusivamente para hacer Estireno, que es la materia prima para hacer plásticos de poliestireno. También se usa para fabricar las cubiertas de los televisores, licuadoras, aspiradoras, secadores de pelo, radios, muebles, juguetes, vasos térmicos desechables, etc. El Estireno, al copolimerizarse con el reactivo del Butadieno y el Acrilonitrilo, se convierte en hules sintéticos llamados SBR (hule estireno-butadieno), o resinas ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno).
<i>Hidratación del Etileno:</i> <b>Alcohol etílico o Etanol</b>	Una de las reacciones de gran importancia industrial es la hidratación del Etileno para la obtención de Alcohol etílico o Etanol. Esta reacción se puede hacer de dos maneras: • Agregarle agua a las moléculas de Etileno en presencia de ácido sulfúrico de 90 %. • Usar un proceso de alta presión que emplea un catalizador sólido de ácido fosfórico soportado sobre zeolita.	El Alcohol etílico es el producto básico de las bebidas alcohólicas. En muchos países el mayor volumen de este alcohol se produce a partir del Etileno. El Alcohol etílico tiene aplicación de solvente industrial, en saborizantes, cosméticos, en la fabricación de detergentes y es la materia prima para otros productos.
<i>Hidroformilación del Etileno:</i> <b>Propionaldehído</b>	La reacción de hidroformilación sirve para obtener aldehídos que contienen un átomo de carbono más que la olefina original. En el caso del Etileno, el producto de la reacción es el Propionaldehído que tiene tres átomos de carbono en su molécula. Este producto se obtiene haciendo reaccionar el Etileno con gas de síntesis (hidrógeno + monóxido de carbono).	Es la materia prima básica para la fabricación de n-Propanol (herbicidas, disolventes) y del Ácido propiónico (preservativos de granos, herbicidas, plásticos de celulosa).

**Propileno**

Los derivados del Propileno pueden clasificarse, según el propósito al que se destinen, en productos de refinería y productos químicos.

Algunas de las reacciones que se hacen con el Etileno, como la hidratación con ácido sulfúrico para la obtención de Etanol, pueden hacerse con el Propileno, pero en condiciones menos severas.

Algunos derivados del Propileno se muestran a continuación:

DERIVADO	ASPECTOS IMPORTANTES	USOS
<i>Oligomerización del Propileno;</i> <b>Hexenos, nonenos, dodecenos, etc.</b>	En esta reacción el número de moléculas de Propileno que se unen entre sí pueden ser dos, tres, cuatro o más, obteniéndose de esta manera hexenos, nonenos, dodecenos, etc.	Los hexenos y nonenos que tienen seis y nueve átomos de carbono respectivamente están en el rango de la fracción que corresponde a las gasolinas. Por lo tanto se suelen usar en las mezclas de este combustible. Si se separan y purifican, pueden utilizarse para fabricar otros productos, sobre todo el Noneno que se combina con el Fenol para hacer Nonilfenol, que es la base de los champúes para el cabello. El Dodeceno se usa en la síntesis del Dodecilbenceno, que sirve para fabricar los detergentes no biodegradables. Se emplea también para la fabricación de aditivos para el aceite de los motores
<i>Oxidación del Propileno:</i> <b>Óxido de propileno</b> Algunos de sus derivados son:		El Óxido de propileno se usa como fumigante de alimentos tales como el cacao, especias, almidones, nueces sin cáscara, gomas, etc. Los acumuladores de perclorato de litio usan como disolvente una mezcla de Óxido de propileno con Carbonato de propileno.
• <b>Poliolos poliéster</b>	Estos productos son la base de los poliuretanos.	Cuando su masa molecular es 3,000 sirven para hacer poliuretanos flexibles como los que se emplean en cojines y colchones. Pero si ésta se encuentra entre 300 y 1200, el poliuretano obtenido será rígido, como el que se usa para hacer salvavidas.
• <b>Propilénglicol</b>	Este producto derivado del Óxido de propileno no es tóxico.	Encuentra aplicación como disolvente en alimentos y cosméticos. Con aplicación industrial en la fabricación de resinas poliéster, anticongelante y para hacer fluidos hidráulicos.
• <b>Dipropilénglicol</b>		Se usa en la fabricación de lubricantes tanto hidráulicos como en la industria textil, disolventes, aditivo en alimentos y fabricación de jabones industriales.
• <b>Tripopilénglicol</b>		Se usa en cosmetología para hacer cremas de limpieza, jabones textiles y lubricantes.
• <b>Polipropilénglicoles</b>	Son líquidos que se obtienen a partir del Óxido de propileno y agua o Propilénglicol.	Las aplicaciones más importantes se encuentran en el terreno de los lubricantes de hule y de máquinas, antiadherentes y fluidos hidráulicos.
• <b>Éteres de glicol</b>	Los éteres de los mono, di y tripropilénglicoles se obtienen haciendo reaccionar el Óxido de propileno con un alcohol. Generalmente son el Metanol o el Etanol.	Se utilizan como disolventes de pinturas, resinas y tintas.
• <b>Isopropilaminas</b>	Estas aminas se obtienen haciendo reaccionar el Óxido de propileno con amoniaco.	Junto con los ácidos grasos se usan como emulsificantes en los cosméticos, y como jabones y detergentes.
• <b>Acrilonitrilo</b>	El Propileno, si se oxida en presencia de amoniaco, produce en primer lugar Acrilonitrilo y como productos secundarios de la reacción se obtienen el Acetonitrilo y el Ácido cianhídrico.	• El Acrilonitrilo se emplea para hacer resinas ABS y AS (acrilonitrilo-butadieno-estireno y acrilonitriloestireno), sirve como materia prima para hacer el hule nitrilo, y los acrilatos, hexametiléndiamina, la celulosa modificada y las acrilamidas.
• <b>Acroleína.</b>	Se obtiene por oxidación del Propileno.	Sirve como intermediario en la fabricación de glicerina, que se usa tanto para hacer supositorios como para obtener dinamita. La Metionina es otro producto derivado de la Acroleína y se usa como suplemento alimenticio.
<i>Hidratación del propileno:</i> <b>Isopropanol o alcohol isopropílico</b>	Se obtiene haciendo reaccionar el Propileno con ácido sulfúrico.	Se usa para hacer Acetona, agua oxigenada (tintes para el pelo), y como desinfectante en medicina, productos químicos, tales como el Acetato de isopropilo, Isopropilamina, y Propilato de aluminio.

**Butilenos**

A la fracción de los hidrocarburos que contienen cuatro átomos de carbono, se le conoce como la fracción de los butilenos (C<sub>4</sub>). Los butilenos se obtienen de la fase gaseosa de las desintegradoras, tanto térmicas como catalíticas. Los hidrocarburos con cuatro átomos de carbono provenientes de las desintegradoras se separan por diferentes medios, debido a los diferentes intervalos de temperatura implicados.

Los métodos consisten en una combinación de destilaciones y extracciones, usando disolventes tales como la Acetona y el Furfural y adsorbentes como el carbón activado.

Principales usos de los butilenos:

DERIVADO	ASPECTOS IMPORTANTES	USOS
<b>n-Butenos</b>	Están compuestos principalmente por el 1-Buteno y el 2-Buteno.	El uso más común de estas olefinas es la fabricación de butadieno.
<b>Polibuteno</b>	Obtenido por la polimerización del 1-Buteno, es un producto que posee características físicas muy superiores a las del polietileno y del polipropileno.	
<b>Metiltil cetona</b>	Se presenta cuando se deshidrogena el Alcohol butílico.	Tiene una aplicación como disolvente en la fabricación de lacas, recuperación de cera y parafinas en las refinerías.
<b>1-Buteno</b>		Se emplea en la copolimerización con el Etileno para la obtención de polietileno de baja densidad lineal (LLDPE). Las películas plásticas obtenidas a partir de este polímero poseen una resistencia mayor que las del polietileno de alta presión (LDPE), que son las siglas en inglés.
<b>Ácido acético</b>	Se puede fabricar a partir de los butenos, usando un proceso en dos etapas que son: 1; formación de Acetato de sec-butilo, y 2; oxidación a Ácido acético. También puede fabricarse a partir del Acetaldehído derivado del Etileno, con aplicación en la producción de ésteres.	Se usa para hacer Anhídrido acético y éste se usa para fabricar el Ácido acetilsalicílico y para fabricar el acetato de celulosa en la industria textil.
<b>Anhídrido maleico</b>	Se obtiene por oxidación de los butenos.	Sus usos son la fabricación de poliésteres insaturados, ácido fumárico, insecticidas como el malatión, resinas alquídicas, y se usa para modificar las propiedades de los plásticos, pues se copolimeriza fácilmente con las olefinas.
<b>Óxido de butileno</b>		Sirve principalmente para hacer Butilén glicol en la producción de plastificantes poliméricos, productos farmacéuticos, surfactantes y productos agrícolas.

➤ **Isobuteno**

Se puede obtener en los gases de las desintegradoras por isomerización de los n-butenos y por deshidrogenación del isobutano.

Haciendo reaccionar el Isobuteno con el Isobutano, nos da el 2,2,4-Trimetilpentano o Isooctano. La principal aplicación del Isobuteno es la producción de Metilterbutiléter. Esto se logra haciéndolo reaccionar con Metanol. Este derivado del Isobuteno tiene un índice de octano de 115, por lo que se usa mezclado con el sec-Butanol para subir el octanaje de las gasolinas sin plomo, y reduce el consumo de combustible y emisiones de monóxido de carbono sin tener que modificar el sistema de combustible.

➤ **Butadieno**

Su principal aplicación está en la producción de hules y resinas sintéticas. Además se fabrica la Hexametiléndiamina, que se usa para la fabricación del nylon.

DERIVADO	ASPECTOS IMPORTANTES	USOS
<b>1,4-Butanodiol</b>		Se usa en la fabricación del Tetrahidrofurano, THF, que es un disolvente. Además, se emplea en la síntesis de hule sintético, en las industrias de plastificantes y poliésteres termoplásticos.
<b>Cloropreno</b>	Al polimerizarse este derivado clorado, se obtiene un hule que posee alta resistencia a los aceites, disolventes y al ozono.	Los empaques de válvulas y conectores hechos de Cloropreno son excelentes para resistir los gases como el freón y el amoniaco (usados en refrigeración).

**Benceno**

El Benceno se obtiene a partir de las reformadoras de nafta, de la desintegración térmica con vapor de agua de la gasolina, de las plantas de etileno y por desalquilación del Tolueno.

DERIVADO	ASPECTOS IMPORTANTES	USOS
<b>Etilbenceno</b>	La alquilación del Benceno consiste en hacerlo reaccionar con una olefina. Este derivado se obtiene haciendo reaccionar el Etileno con el Benceno.	Su uso principal es la fabricación de Estireno.
<b>Dodecibenceno</b>	Se forma con el benceno y el dodeceno.	Detergentes.
<b>Cumeno</b>	Resultado de la reacción del Dodecibenceno con el Propileno. Es importante dado que es la materia prima para fabricar <b>Fenol</b> y <b>Acetona</b> .	El Fenol que se produce se usa para hacer resinas fenólicas y se emplea en la fabricación del Bisfenol-A, (producto base para la producción de resinas epóxicas, ampliamente usadas en la fabricación de pegamentos). También se usa para la fabricación del Ácido acetilsalicílico (aspirina).
<b>Nitrobenceno</b>	Este producto se prepara haciendo reaccionar el Benceno con ácido nítrico en presencia de ácido sulfúrico.	Se usa casi totalmente para fabricar Anilina. Los usos más importantes de la anilina son la producción de isocianatos para hacer poliuretanos, la fabricación de productos químicos (hules, fotográfica, farmacéutica, y tintes).
<i>Halogenación del benceno:</i> <b>Clorobenceno</b>	Se fabrica haciendo reaccionar el Benceno con cloro.	Del Clorobenceno se produce el insecticida conocido como DDT, se fabrica Anilina, Cloronitrobenceno, bisfenilo, etc.
<i>Hidrogenación del benceno:</i> <b>Ciclohexano</b>	Si hidrogenamos el Benceno obtendremos el Ciclohexano.	Se emplea para hacer Caprolactama y Ácido adipico que se usan en la fabricación del nylon.

**Tolueno**

Tabla 8.2 PRINCIPALES DERIVADOS DEL TOLUENO.		
Productos	Derivados	
<b>Tolueno</b>	Hidrodeshalquilación	Benceno + Metano
	Desproporción	Benceno + xilenos
	Nitración	Trinitrotolueno (TNT)
		2,4-Dinitrotolueno
	Oxidación	Benzaldehído
		Ácido benzoico
	Cloración	Cloruro de bencilo
Carbonilación	p-Tolualdehído	

Usos Principales de los derivados del Tolueno.

DERIVADO	USOS
<b>Ácido benzoico</b>	Se usa para condimentar el tabaco, para pastas dentífricas, como germicida en medicina y como intermediario en la fabricación de plastificantes y de resinas.
<b>Benzaldehído</b>	Se usa como disolvente de aceites, resinas, ésteres, éteres celulósicos. Este producto se usa como saborizante y en la fabricación de perfumes.
<b>Cloruro de bencilo</b>	Sirve para fabricar el Alcohol bencilico. Este alcohol tiene aplicaciones tales como la fabricación de Acetato de bencilo, usado como perfume de jabón. El alcohol bencilico sirve para la obtención del Ácido fenilacético que es la base para la producción de la Penicilina G, de anfetaminas y del Fenobarbital.



**Xilenos**

Usos principales de los xilenos.

DERIVADO	USOS
<b>p-Xileno</b>	El principal derivado de p-Xileno es la fabricación del Ácido tereftálico, ATP, y el Dimetiltereftalato, DMT. La aplicación del ATP y el DMT es la producción de Tereftalato de polietileno usado en la industria textil. Además se usa para la fabricación de poliésteres insaturados y el Tereftalato de polibutileno (PBT).
<b>o-Xileno</b>	Se usa principalmente para la fabricación del anhídrido ftálico, sobre todo para la producción de cloruro de polivinilo (CPV). Otros usos son la fabricación de resinas alquílicas y como materia prima para Ftalonitrilo, que sirve para hacer pigmentos.
<b>m-Xileno</b>	Se isomeriza para convertirlo en o-Xileno y p-Xileno, los cuales tienen mayor importancia industrial.

**POLÍMEROS A PARTIR DEL ACEITE**

Los polímeros o resinas sintéticas se derivan de los petroquímicos básicos como Metano, Etileno, Propileno, butilenos, Benceno, Tolueno y xilenos.

Algunas de las materias primas usadas en la fabricación de estos polímeros son:

- | <b>Precursor</b>    | <b>Materia prima</b>   |
|---------------------|--|
| • <b>Metano:</b>    | Urea, formaldehído, fosgeno, bióxido de carbono, amoniaco.   |
| • <b>Etileno:</b>   | Cloruro de vinilo, Etilénglicol, Acetato de vinilo, Estireno, Óxido de etileno.  |
| • <b>Propileno:</b> | Cloruro de alilo, epiclorhidrina, 2-Etilhexil acrilato, Butilacrilato, Etilacrilato, Metilacrilato, Óxido de propileno, polioles, Propilénglicol, Acrilonitrilo. |
| • <b>Butilenos:</b> | Butadieno, anhídrido maleico.  |
| • <b>Benceno:</b>   | Estireno, Ácido sálpico, Caprolactama, Anilina, Hexamétildiamina.  |
| • <b>Tolueno:</b>   | Toluéndiisocianato.  |
| • <b>o-Xileno:</b>  | Anhídrido ftálico.   |
| • <b>m-Xileno:</b>  | Ácido isoftálico.  |
| • <b>p-Xileno:</b>  | Acido tereftálico y Dimetiltereftalato.  |

Los polímeros derivados del petróleo crudo constituyen una parte muy importante de nuestra vida, ya que los encontramos en alimentos, medicinas, vestidos, calzado, casas, edificios, escuelas, oficinas, campos, fábricas y en todos los vehículos usados como medios de transporte.

**Termoplásticos**

Los termoplásticos son polímeros de cadenas largas que pueden moldearse a presión. La **Tabla 8.3**, muestra los principales polímeros termoplásticos.

Nombre	Abr.	Nombre	Abr.	Nombre	Abr.
Polietileno de baja densidad	LDPE	Acrilonitrilo-estireno	SAN	Polibutiléntereftalato	PBT
Polietileno de alta densidad	HDPE	Acetato de polivinilo	PVA	Polietiléntereftalato	PET
Poliestireno	PS	Polihexametiléndiamida	Nylon 66	Polipropileno	PP
Acrilonitrilo-butadieno-estireno	ABS	Policaprolactama	Nylon 6	Cloruro de polivinilo	PVC

TERMOPLÁSTICO	CARACTERÍSTICAS	USOS
<p><b>Polietileno</b></p>	<p>Existen dos tipos de Polietileno: el de baja densidad y el de alta densidad.</p> <p><b>Polietileno de baja densidad.</b> Este polímero se fabrica de dos maneras: a alta presión o a baja presión.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>A alta presión (LDPE).</b> Se emplean radicales libres como catalizadores de polimerización del Etileno, obteniendo el Polietileno de baja densidad, ramificado.</li> <li>• <b>A baja presión (LLDPE).</b> Se emplean catalizadores y se usa el 1-Buteno como comonomero. De esta forma se obtiene el Propileno de baja densidad, lineal.</li> </ul> <p><b>Polietileno de alta densidad (HDPE).</b> Cuando se polimeriza el Etileno a baja presión y en presencia de catalizadores.</p> <p>La diferencia con el LDPE es que este último es más flexible, debido a que la cadena polimérica tiene numerosas ramificaciones con dos o cuatro átomos de carbono, mientras que el HDPE casi no tiene cadenas laterales, lo que le permite estar más empacado y por lo tanto el polímero es más rígido.</p>	<p>Los productos van desde materiales de construcción, aislantes eléctricos hasta materiales de empaque.</p> <p>Ambos tipos de polímeros sirven para hacer películas de polietileno (bolsas de plástico), y recubrimientos de cables.</p> <p>Por ejemplo, las tuberías fabricadas con este material son flexibles, fuertes y resistentes a la corrosión, por lo que se utilizan ante todo para transportar productos corrosivos y abrasivos. También se usan en la perforación y transporte de petróleo crudo.</p>
<p><b>Polipropileno</b></p>	<p>En su molécula tiene un grupo metilo (CH<sub>3</sub>) más que el Etileno en su molécula. Cuando se polimeriza, las cadenas que se forman dependiendo de la posición del grupo metilo pueden tomar cualquiera de las tres estructuras siguientes:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Isotáctico.</b> Cuando los grupos metilo unidos a la cadena están en un mismo lado del plano.</li> <li>• <b>Sindiotáctico.</b> Cuando los metilos están distribuidos en forma alternada en la cadena.</li> <li>• <b>Atáctico.</b> Cuando los metilos se distribuyen al azar.</li> </ul> <p>Las propiedades del polipropileno varían de acuerdo con el porcentaje de polímero isotáctico cristalino y del grado de polimerización. El polipropileno cristalino tiene un punto de fusión de 170 ° C, tiene una buena resistencia térmica y eléctrica, además de baja absorción de humedad. Otra propiedad es su dureza, alta resistencia a la abrasión y al impacto, excelente transparencia, y no es tóxico.</p>	<p>Se usa para elaborar bolsas que se pueden meter al horno, permitiendo cocinar los alimentos sin que pierdan sus jugos.</p> <p>Debido a su ligereza y dureza, el polipropileno se usa mucho en la industria automotriz, como adornos de interiores, bastidores del aire acondicionado y de la calefacción, conductos y en las cajas de los acumuladores.</p>
<p><b>Cloruro de polivinilo (PVC)</b></p>	<p>Este polímero se obtiene polimerizando el Cloruro de vinilo. Existen dos tipos de Cloruro de polivinilo, el flexible y el rígido, ambos con alta resistencia a la abrasión y a los productos químicos.</p> <p>El copolímero de PVC con Acetato de vinilo es flexible, posee resistencia a la tensión, tiene menor punto de fusión y es más estable al calor y a la luz que el Cloruro de polivinilo.</p>	<p>El PVC flexible se destina para hacer manteles, cortinas para baño, muebles, alambres y cables eléctricos, tapicería de automóviles, etc. El PVC rígido se usa en la fabricación de tuberías para riego, juntas, techado, botellas, y también de partes de automóviles.</p>
<p><b>Poliestireno y copolímeros de estireno</b></p>	<p>El poliestireno (PS) posee baja densidad, estabilidad térmica, y bajo costo. Tiene desventajas de ser rígido y quebradizo, pero pueden remediarse copolimerizando el estireno con otros monómeros y polímeros. Por ejemplo, cuando se copolimeriza el Estireno con el Acrilonitrilo (EAN), resulta un polímero con alta resistencia a la tensión.</p> <p>El poliestireno es una resina clara y transparente con un amplio rango de puntos de fusión. Posee buenas propiedades eléctricas que lo hacen apropiado para aplicaciones electrónicas. El PS absorbe poca agua, lo que permite que sea un buen aislante eléctrico. Tiene una resistencia moderada a los productos químicos.</p>	<p>Esta resina se comercializa en tres formas:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. <b>Común o cristal,</b> encuentra sus principales aplicaciones en los mercados de inyección y moldeo. Por ejemplo, piezas moldeadas para cassettes, envases desechables, juguetes, artículos electrodomésticos, difusores de luz, plafones.</li> <li>2. <b>Poliestireno de impacto (alto, medio y bajo),</b> sustituye al de uso general cuando se desea mayor resistencia. Se utiliza en los mercados de moldeo para la fabricación de aparatos del hogar, accesorios eléctricos, empaque, juguetes y muebles.</li> <li>3. <b>Expandible,</b> se emplea en la fabricación de espuma de poliestireno. Se utiliza en la producción de accesorios para la industria de empaques y aislamientos.</li> </ol>
<p><b>Estireno-Acrilonitrilo (EAN)</b></p>	<p>Tiene mejor resistencia química y térmica, así como mayor rigidez que el poliestireno. Sin embargo el EAN no es transparente como el PS.</p>	<p>Se usa en artículos que no requieren claridad óptica. Sus aplicaciones las encontramos en la fabricación de artículos para el hogar como batidoras, licuadoras, aspiradoras, etc.</p>
<p><b>Copolímero Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABE)</b></p>	<p>Son plásticos duros con alta resistencia mecánica, de los pocos termoplásticos que combinan la resistencia con la dureza.</p>	<p>Una aplicación es la fabricación de tuberías, juntas, revestimientos para las puertas de los refrigeradores y partes moldeadas de automóviles.</p>

**Resinas termofijas**

Estos materiales se caracterizan por tener cadenas poliméricas entrecruzadas, formando una resina con una estructura tridimensional que no se funde. Se polimerizan irreversiblemente bajo calor o presión formando una masa rígida y dura. La **Tabla 8.4**, describe las resinas termofijas más importantes.

<b>Tabla 8.4 RESINAS TERMOFIJAS.</b>	
<b>Nombre</b>	<b>Familia</b>
Poliuretano	Ester-amida
Resinas alcídicas	Poliéster
Poliéster insaturado	Poliéster
Resina epóxica	Poliéster
Fenol-Formaldehído	Fenólica
Urea-Formaldehído	Urea
Melamina-Formaldehído	Melamina

La reacción que permite las uniones cruzadas en las moléculas poliméricas puede efectuarse durante o después de la polimerización entre las cadenas lineales. Un ejemplo de uniones cruzadas durante la polimerización es la formación de las resinas Fenol-Formaldehído.

Los polímeros termofijos pueden reforzarse para aumentar su calidad, dureza y resistencia a la corrosión. El material de refuerzo más usado es la fibra de vidrio. Ésta se usa en proporciones que varían entre 20 y 30 %.

Cuando se hacen reaccionar un glicol y un isocianato con más de dos grupos funcionales, se forma un polímero termofijo, como por ejemplo, en la reacción de los diisocianatos con el Glicerol, poliglicoles o poliéster poliglicoles.

<b>RESINA</b>	<b>CARACTERÍSTICAS</b>	<b>USOS</b>
<b>Poliuretanos</b>	<p>Los poliuretanos pueden ser de dos tipos:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li><b>Flexibles</b>, se obtienen cuando el di-isocianato se hace reaccionar con Diglicol, Triglicol, poliglicol, o una mezcla de éstos.</li> <li><b>Rígidos</b>, se consiguen utilizando trioles obtenidos a partir del Glicerol y el Óxido de propileno.</li> </ol> <p>Los poliuretanos elastoméricos son duros, resistentes a la abrasión, a los aceites y a la oxidación.</p>	<p>Otros usos de los poliuretanos incluyen aparatos domésticos, laminados textiles, calzado, empaques, juguetes y fibras. El poliuretano rígido se usa en la industria de la construcción y como aislante industrial, esto debido a su propiedad aislante, su resistencia en relación al peso y su resistencia al fuego.</p>
<b>Aminorresinas</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li><b>Urea.</b> Se produce con amoníaco y bióxido de carbono. Cuando reacciona con el Formaldehído forma polímeros llamados resinas Urea-Formaldehído.</li> <li><b>Melamina.</b> Está constituida por tres moléculas de Urea, formando un heterociclo aromático que puede reaccionar con el Formaldehído, dando la resina Melamina-Formaldehído.</li> </ul> <p>Tanto la Urea-Formaldehído como la Melamina-Formaldehído tienen propiedades generales muy similares, aunque existe mucha diferencia en sus aplicaciones. A ambas resinas se les conoce como aminorresinas</p>	<p>Los artículos hechos con aminorresinas son claros como el agua, fuertes y duros, pero se pueden romper. Se usan principalmente como adhesivos para hacer madera aglomerada y triplay, usados en la construcción residencial y en la fabricación de muebles.</p>
<b>Resinas fenólicas o Fenoplast</b>	<p>Son resultado de la reacción entre el Fenol y el Formaldehído. Existen dos tipos de resinas fenólicas:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li><b>Los resoles</b>, se obtienen cuando se usa un catalizador básico en la polimerización. El producto tiene uniones cruzadas entre las cadenas que permiten redes tridimensionales termofijas.</li> <li><b>El novolac</b>, se hace usando catalizadores ácidos. Aquí las cadenas no tienen uniones cruzadas, por lo que el producto es permanentemente soluble y fundible. Sus propiedades son: su dureza, su rigidez y su resistencia a los ácidos. Tiene excelentes propiedades aislantes y se puede usar continuamente hasta temperaturas de 150 °C.</li> </ol>	<p>Se usan para hacer pegamentos, adhesivos, material aislante, laminados para edificios, muebles, tableros y partes de automóviles</p>

RESINA	CARACTERÍSTICAS	USOS
<b>Resinas epóxicas</b>	Se hacen a partir del Bisfenol A (obtenido a partir del Fenol y de la Acetona), y la Epiclorhidrina (producida a partir del Alcohol alílico). Sus propiedades más importantes son: alta resistencia a temperaturas hasta de 500 °C, elevada adherencia a superficies metálicas y excelente resistencia a los productos químicos.	Se usan principalmente en recubrimientos de latas, tambores, superficies de acabado de aparatos y como adhesivo.
<b>Resinas poliéster</b>	Se hacen principalmente a partir de los anhídridos maleico y ftálico con Propilenglicol y uniones cruzadas con Estireno. El uso de estas resinas con refuerzo de fibra de vidrio ha reemplazado a materiales muy diversos como pueden ser: termoplásticos de alta resistencia, madera, acero al carbón, vidrio y acrílico, lámina, cemento, yeso, etc.	En el caso de resina poliéster con refuerzo de fibra de vidrio, se utiliza en el mercado automotriz y el resto en la industria de la construcción (tanques, tinacos, lanchas del mercado marino, etc.). Las resinas de poliéster saturado se usan en las lacas para barcos, en pinturas para aviones y en las suelas de zapatos.

### Hules sintéticos

El hule natural se compone principalmente de moléculas de Isopreno que forman un polímero de gran masa molecular.

El hule sintético o elastómero se produce comercialmente polimerizando mono-olefinas, como el Isobutileno, y diolefinas, como el Butadieno y el Isopreno, o por la copolimerización de olefinas con diolefinas, como en el caso del Estireno-Butadieno (EB).

Los principales hules sintéticos se basan en los butilenos. El Butadieno forma parte de casi todas las fórmulas como se muestra en la **Tabla 8.5**.

**Tabla 8.5 PRINCIPALES HULES SINTÉTICOS.**

Nombre	Monómeros	Composición
Polibutadieno BR	Butadieno	75 % Butadieno y 25 % Estireno
GRS, Buna S, SBR	Butadieno + Estireno	15 % Butadieno y 85 % Estireno
GRN, Buna S, NBR	Butadieno + Acrilonitrilo	60 a 80 % Butadieno y 40 a 20 % Estireno
Neopreno CR	Cloropreno	-
GRI, Butilo, IIR	Isopropileno + Isopreno	97 % Butadieno y 3 % Estireno

HULE	CARACTERÍSTICAS	USOS
<b>Polibutadieno</b>	Es el polímero más importante para el procesamiento del hule sintético. La importancia del polibutadieno surge de la gran disponibilidad de Butadieno, su fácil polimerización y copolimerización con otros monómeros y polímeros. Además, se mezcla con EB y con el hule natural, lo que amplía más sus aplicaciones. Así por ejemplo, las llantas de los automóviles de pasajeros se fabrican con una mezcla de Butadieno con SBR, mientras que las llantas de los camiones por lo general están constituidas por mezclas de polibutadieno con hule natural.	Llantas.
<b>Hule butadieno-estireno (SBR)</b>	Es un copolímero de Butadieno con Estireno conocido como SBR, GR-S o Buna S. Los hules de EB se pueden clasificar en dos tipos: calientes y fríos. Se subdividen en bajo, mediano y alto, de acuerdo al contenido de sólidos y a su temperatura.	Se usa para recubrimiento de cierto tipo de papel. En la fabricación de llantas se emplea para recubrir la cuerdas; en la fabricación de calzado, empaques; en las baterías, como separador de placas, etc.
<b>Hule butadieno-acrilonitrilo</b>	Es un copolímero de butadieno con estireno. Las diferencias se deben a la concentración de acrilonitrilo en el hule y a la cantidad de estabilizador empleado. Estos hules se conocen comercialmente como hules nitrilo, y según sus características se clasifican en hule GRN, Buna N y NBR	Su principal aplicación es para la preparación de espumas resistentes al aceite, para producir lubricantes, para baleros de uso pesado como los de los ferrocarriles. Los hules nitrilo no se usan en la fabricación de llantas.

HULE	CARACTERÍSTICAS	USOS
<b>Neoprenos</b>	Son hules sintéticos que se obtienen polimerizando el cloropreno. Se fabrica al reaccionar el butadieno con cloro y tratando el producto de la reacción con potasa cáustica.	Los neoprenos pueden copolimerizarse con otros comonómeros que les imparten características físicas muy especiales. Por ejemplo: <ul style="list-style-type: none"> <li>Copolimerizados con ácido metacrílico usando como emulsificante al alcohol polivinílico, dan un producto con alta resistencia y elevada estabilidad mecánica y química, que los hace útiles como adhesivos, recubrimientos, saturantes, etc.</li> </ul> Cuando los neoprenos se copolimerizan con acrilonitrilo, el producto obtenido tiene una alta resistencia plastificante, propiedad usada como ligante de asbesto y de recubrimientos.
<b>Hule butilo</b>	Es un copolímero de isobuteno con cantidades pequeñas (2 a 3 %) de isopreno.	Se usa para las cámaras de aire de las llantas. Su gran resistencia a la abrasión, a la ruptura, al calor, su añejamiento y su baja permeabilidad al aire hacen que el hule butilo sea el material ideal para esta aplicación.
<b>Poliisopreno</b>	El poliisopreno cis-1,4 es el producto de la polimerización del isopreno. El hule natural contiene aproximadamente 85 % de poliisopreno cis-1,4 en su estructura molecular, que hace de este elastómero lo más cercano al hule de la Hevea brasiliensis.	Sus aplicaciones están en la industria automovilística.
<b>Elastómero etileno-propileno EPR</b>	Este hule se obtiene copolimerizando el etileno con propileno. Su principal aplicación está en las cámaras de aire y para la cara blanca de las llantas. Sus ventajas son: su alta resistencia a las condiciones de la intemperie. No es afectado por el ozono, es ligero y fácil de instalar (comparado con los techos preconstruidos).	Es muy apropiado para colocarse sobre materiales sensibles al calor como el poliestireno expandido o la espuma de poliuretano usados como aislantes. También se usa para recubrir alambres y cables usados en servicio severo.
<b>Hules acrílicos</b>	Estos elastómeros suelen fabricarse a partir de etil, butil, o metoxi y etoxi-etil-acrilatos. Tienen muy buena resistencia a los aceites y al calor.	Sus aplicaciones principales son la fabricación de sellos, empaques y mangueras.
<b>Poliétilenos clorosulfonados</b>	El polietileno cristalino modificado con grupos sulfonilo y cloro nos da este tipo de hules. Sus características principales son su alta resistencia a la oxidación, el calor, el aceite y a los materiales corrosivos.	Puede mezclarse fácilmente y someterse a curado, lo que permite una amplia aplicación en recubrimientos de alambre y cables, partes automotrices, mangueras, techados y bandas.
<b>Éteres copoliéster</b>	Los polímeros de este grupo resultan de la condensación de los tereftalatos de polibutileno y los tereftalatos de poli tetrametilén éter glicol. Son muy fuertes, resistentes a la abrasión, a los productos químicos, al aceite. También soportan el calor en un amplio intervalo de temperaturas.	Se usan en la fabricación de mangueras, recubrimientos de alambre y cables, y en la fabricación de partes de automóvil.
<b>Epiclorhidrinas</b>	Los homopolímeros y copolímeros de la epiclorhidrina se usan en la fabricación de productos elastoméricos que tienen una baja permeabilidad a los gases, buena resistencia a los productos del aceite y flexibilidad a baja temperatura.	Este producto se usa principalmente en partes del automóvil, tales como juntas y mangueras.
<b>Polímeros fluorados</b>	Los polímeros que contienen flúor se hacen a partir de olefinas fluoradas con dos o tres átomos de carbono. Éstas tienen una buena resistencia al calor, a los productos químicos y a la intemperie, y además tienen excelentes propiedades mecánicas.	Se usan para piezas como juntas, empaques y mangueras sometidas a trabajo severo, tanto en la industria automotriz como en los equipos de perforación de pozos petroleros y similares.
<b>Polisulfuros</b>	Éstos son los más antiguos entre los elastómeros especializados. Tienen alta resistencia al ozono, al oxígeno, a la luz solar y al hinchamiento provocado por los productos químicos. También poseen baja permeabilidad a los gases y líquidos, y excelentes propiedades a bajas temperaturas.	Se usan principalmente en la fabricación de selladores.
<b>Copolímeros termoplásticos en bloque</b>	Casi todos estos hules están basados en el Poliestireno y el Polibutadieno, con una amplia variedad de tipos disponibles según los diversos usos.	Se utilizan principalmente como adhesivo, para recubrimientos, suelas de zapatos, juguetes, etc.
<b>Uretanos</b>	Estos elastómeros se conocen por su alta resistencia a la abrasión y por ser muy fuertes.	Sus principales usos son la fabricación de volantes de camiones industriales, varios tipos de sellos, adhesivos y fibras.

APLICACIONES DE LOS PRODUCTOS PETROQUÍMICOS

Vestido

Fibras sintéticas derivadas de productos petroquímicos

FIBRA SINTÉTICA	ASPECTOS IMPORTANTES
Nylon 6,6	<p>Se fabrica condensando la hexametiléndiamina con ácido adípico, obteniéndose así la hexametilén adipamida, que a continuación se calienta hasta polimerizar de 60 a 80 moléculas, formándose de esta manera la poliamida denominada nylon 6,6.</p> <p>Las principales propiedades del nylon 6,6 son las siguientes:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• No lo atacan las bacterias, los hongos ni la polilla.</li> <li>• Es inerte a los productos químicos corrosivos, excepto los ácidos minerales calientes.</li> <li>• Tiene una elasticidad superior a la de la seda.</li> <li>• Es muy resistente a las arrugas.</li> <li>• Los solventes en frío casi no lo afectan; no sucede lo mismo con solventes en caliente. Por lo tanto, se tiene que tener cuidado al lavar en seco las prendas hechas de nylon 6,6.</li> <li>• Absorbe muy poca humedad de la atmósfera, lo que le permite secarse fácilmente.</li> <li>• Acumula mucha corriente estática cuando se frota.</li> </ul> <p>Las fibras de nylon 6,6 se usan para la confección de medias para dama, telas para prendas de vestir, elaboración de paracaídas, velas de navegación y alfombras, así como en la fabricación de llantas de automóvil.</p>
Perlón L o nylon 6	<p>Es equivalente al nylon 6,6. Es una poliamida, pero sus materias primas son la caprolactama y una amina, que producen una amino caprolactama que al polimerizarse por calentamiento produce el nylon 6. Este material es menos rígido que el nylon 6,6. Sus fibras se clasifican en tres tipos:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Nylon filamento textil, que se emplea en la fabricación de telas.</li> <li>• Nylon fibra corta, que se usa mezclado con fibras naturales, artificiales y sintéticas.</li> <li>• Nylon filamento industrial, empleado por las industrias pesquera, lantera y de cepillos.</li> </ul>
Vinyón N y Dynel	<p>El vinyón N se obtiene copolimerizando 60 % de cloruro de vinilo con 40 % de acrilonitrilo. Las fibras resultantes tienen una temperatura de ablandamiento de 158 °C. Las largas fibras de vinyón N se cortan en pedazos pequeños semejantes a los tamaños del algodón o de la lana y se les denomina dynel. Esta fibra suele mezclarse con otras para elaborar estambres para tejer.</p> <p>Las fibras de vinyón N son termoplásticas, y hasta cierto punto se parecen al nylon. Esta propiedad se aprovecha ventajosamente en los acabados de las telas, como por ejemplo en los estampados. Estas fibras son altamente resistentes al deterioro por ácidos, álcalis, luz, clima, polillas, insectos, bacterias y humedad. Además, absorben muy poca agua cuando se mojan, por lo tanto retienen su resistencia original. Y otra ventaja es que no son inflamables.</p>
Acrilán	<p>Esta fibra es muy semejante al vinyón N y al dynel, pues se fabrica copolimerizando 85 % de acrilonitrilo con 15 % de acetato de vinilo. La principal característica de esta fibra es la de poderse teñir con mayor facilidad que las demás fibras sintéticas similares.</p>
Orlón	<p>Es acrilonitrilo altamente polimerizado disuelto en dimetilformamida. Después, las fibras se coagulan haciéndolas pasar por glicerol caliente. Se usan para hacer prendas de vestir y mantas.</p>
Courtele	<p>Esta es una fibra de poliácrolonitrilo, pero a diferencia del orlón, sus moléculas contienen pequeñas cantidades de metilmetacrilato, lo que permite mejorar las propiedades físicas y de teñido de la fibra.</p>
Terylene y dacrón (Poliéster)	<p>Se fabrican haciendo reaccionar un glicol, como el etilenglicol, con el ácido tereftálico, o un dimetil éster del ácido tereftálico. El principio sobre el cual se basa su elaboración es muy semejante al usado con el nylon.</p> <p>Tiene excelentes propiedades como el plisado permanente, cualidad que se aprovecha en las telas hechas con mezclas de dacrón y lana. Además tiene alta resistencia a la tensión, al ataque de productos químicos, alto punto de fusión (que facilita el planchado), resistencia a las arrugas, y al ataque de insectos, bacterias, hongos y polillas.</p>
Sarán (Velón)	<p>Se produce copolimerizando el cloruro de vinilo con cloruro de vinilideno. No soporta altas temperaturas. Su resistencia a la tensión disminuye a un 50 % a 100 °C y, por lo tanto, no se usa para hacer telas.</p>
Fibras de polipropileno	<p>Estas fibras se obtienen polimerizando el propileno.</p> <p>Son muy resistentes al ataque de productos químicos, disolventes, bacterias y hongos. Además son muy fuertes y no sólo se usan para hacer telas, sino que también encuentran excelentes aplicaciones industriales en la fabricación de cables, cuerdas y torzales, que son muy ligeros.</p>
Fibras altamente elásticas	<p>A estas fibras se las conoce como spandex, siendo las más conocidas la lycra y el vyrene. Se fabrican condensando el hexametilén-diisocianato con el glicol, o por la reacción del éster clorofórmico del glicol con hexametiléndiamina. Son fibras de poliuretano cuyas cadenas moleculares se modifican en el proceso para impartirles elasticidad.</p> <p>De estas fibras se hacen telas que se ajustan al cuerpo, como los trajes de baño, ropa para gimnasia, medias, etc.</p>

Alimentación

La petroquímica desempeña un papel muy importante tanto en la agricultura como en la ganadería, y en la cría de animales domésticos usados en la alimentación.

➤ **Agricultura**

PRODUCTO	ASPECTOS IMPORTANTES
<b>Fertilizantes</b>	Son materiales agregados a la tierra para procurarle los nutrientes necesarios para el crecimiento de las plantas y hacer que los frutos sean abundantes. Los componentes fundamentales de los fertilizantes son el nitrógeno, el fósforo y el potasio. Las principales materias primas para producir los fertilizantes sintéticos son el amoníaco, el azufre, el ácido sulfúrico, el ácido nítrico, la roca fosfórica y el mineral de potasio.
<b>Herbicidas</b>	Desde los primeros desarrollos de los fenoxi-herbicidas, han surgido muchos otros productos químicos para este mercado. Entre éstos se encuentran los ácidos alifáticos clorados, los ácidos benzoicos clorados, las dinitroanilinas sustituidas y las fenólicas, todas ellas sintetizadas a partir de petroquímicos.
<b>Insecticidas</b>	Son productos químicos que sirven para destruir insectos perjudiciales. El gran número de estos productos que existe en la actualidad se clasifica según el mecanismo de su acción en: 1. Insecticidas por ingestión, los que matan por intoxicación alimenticia, entre los cuales se encuentran los arseniatos de calcio y de plomo. 2. Insecticidas por inhalación, como el sulfuro de carbono, el ácido cianhídrico y el para-dicloro-benceno. 3. Insecticidas por contacto, que son los más eficaces, siendo los más comunes el DDT (dicloro-difenil-tricloroetano), el HCC (hexacloro-ciclohexano), el sulfuro de difenilo, etc., que matan por efecto vesicante. Los principales insecticidas orgánicos son de origen petroquímico. Éstos se pueden clasificar según sus funciones químicas en clorados (DDT), organofosforados (Paratión y Malatión), y nitrofenoles (DNOC, Dinitrocresol).
<b>Fumigantes</b>	Se emplean para proteger cultivos de toda clase. Éstos pueden estar en el campo, en invernaderos, jardines, hortalizas, etc. También se emplean para proteger alimentos almacenados en bodegas y silos contra gusanos, hormigas y otros insectos. Los principales productos petroquímicos usados como fumigantes son: el acrilonitrilo, el disulfuro de carbono, el tetracloruro de carbono, el p-Diclorobenceno, el tricloroetileno, el bromuro de metilo, el naftaleno, el óxido de etileno, el 1,2-Dicloropropano, etc.
<b>Plásticos</b>	Los plásticos, como el policloruro de vinilo (PVC) y el polietileno tienen amplia aplicación en la agricultura. Estos polímeros se usan principalmente en las tuberías de riego, en la construcción de invernaderos, y en el "arropado" de cultivos. (Técnica que consiste en cubrir el suelo, previamente barbechado y rastreado, con películas de polietileno o de PVC y sujetarlas por sus extremos, con perforaciones circulares de 10 cm de diámetro en la película y en el terreno, con una separación de 20 a 25 cm. Se coloca la semilla en cada perforación).

➤ **Ganadería**

La petroquímica está presente en la ganadería en la fabricación de garrapaticidas, medicamentos, herbicidas para mejores pastizales, y en la elaboración de complementos alimenticios como la "metionina" y la proteína unicelular fabricada a partir del amoníaco y el metanol.

➤ **Alimentos procesados**

La petroquímica también interviene en la preparación y preservación de productos alimenticios a través de los llamados aditivos.

Los productos químicos que suelen usarse en los alimentos procesados pueden clasificarse de la siguiente manera:

PRODUCTO	ASPECTOS IMPORTANTES	EJEMPLOS
<b>Conservadores</b>	En la antigüedad los métodos de conservación eran el secado, salado y azucarado. En la actualidad se emplean antioxidantes químicos para evitar que las grasas se hagan rancias y que las frutas se descompongan. Otros conservadores controlan el desarrollo de bacterias, moho o levadura.	<b>BHA y BHT.</b> Conservadores, antioxidantes usados en grasas y aceites vegetales. <b>Benzoato de sodio.</b> Conservador usado en jugos de frutas, conservas y aderezos para ensaladas. <b>Bióxido de azufre.</b> Fungicida y bactericida usado en los vinos de mesa.
<b>Modificadores de textura y consistencia</b>	Se usan emulsificantes, viscosificantes, agentes antiapelmazantes, etc.	<b>Glicerol.</b> Humectante y suavizante usado en dulces y repostería. <b>Propilénglicol.</b> Humectante, solvente. Se usa en dulces, refrescos y malvaviscos.
<b>Ácidos, bases y "amortiguadores"</b>	Éstos permiten ajustar la acidez, la cual tiene efectos muy importantes en muchos productos alimenticios.	

PRODUCTO	ASPECTOS IMPORTANTES	EJEMPLOS
<b>Nutrientes y suplementarios</b>	Son por lo general vitaminas y minerales.	
<b>Saborizantes y edulcorantes</b>	Pueden ser de origen natural o artificial, como los ésteres y la sacarina.	<b>Acido.</b> Se usa como acidulante en las bebidas de frutas, gelatinas y postres.
<b>Colorantes y blanqueadores</b>	También pueden ser naturales o artificiales.	<b>Nitrito y nitrato de sodio.</b> Conservadores que imparten color a las carnes frías derivadas del puerco, tales como el jamón, embutidos, etc.
<b>Varios</b>	Pueden ser agentes antiespumantes, acentuadores de sabor, humectantes, agentes de curado, clarificadores y muchos otros.	<b>Carboximetilcelulosa,-CMC.</b> Viscosificante usado en helados, rellenos de pastel y alimentos dietéticos.

**Salud**

Muchos productos petroquímicos se utilizan como medicamentos. De hecho, la industria farmacéutica nació de la industria petroquímica. La glicerina, por ejemplo, se usa para hacer supositorios y la nitroglicerina se emplea para aliviar los dolores de la angina de pecho al dilatar las arterias coronarias.

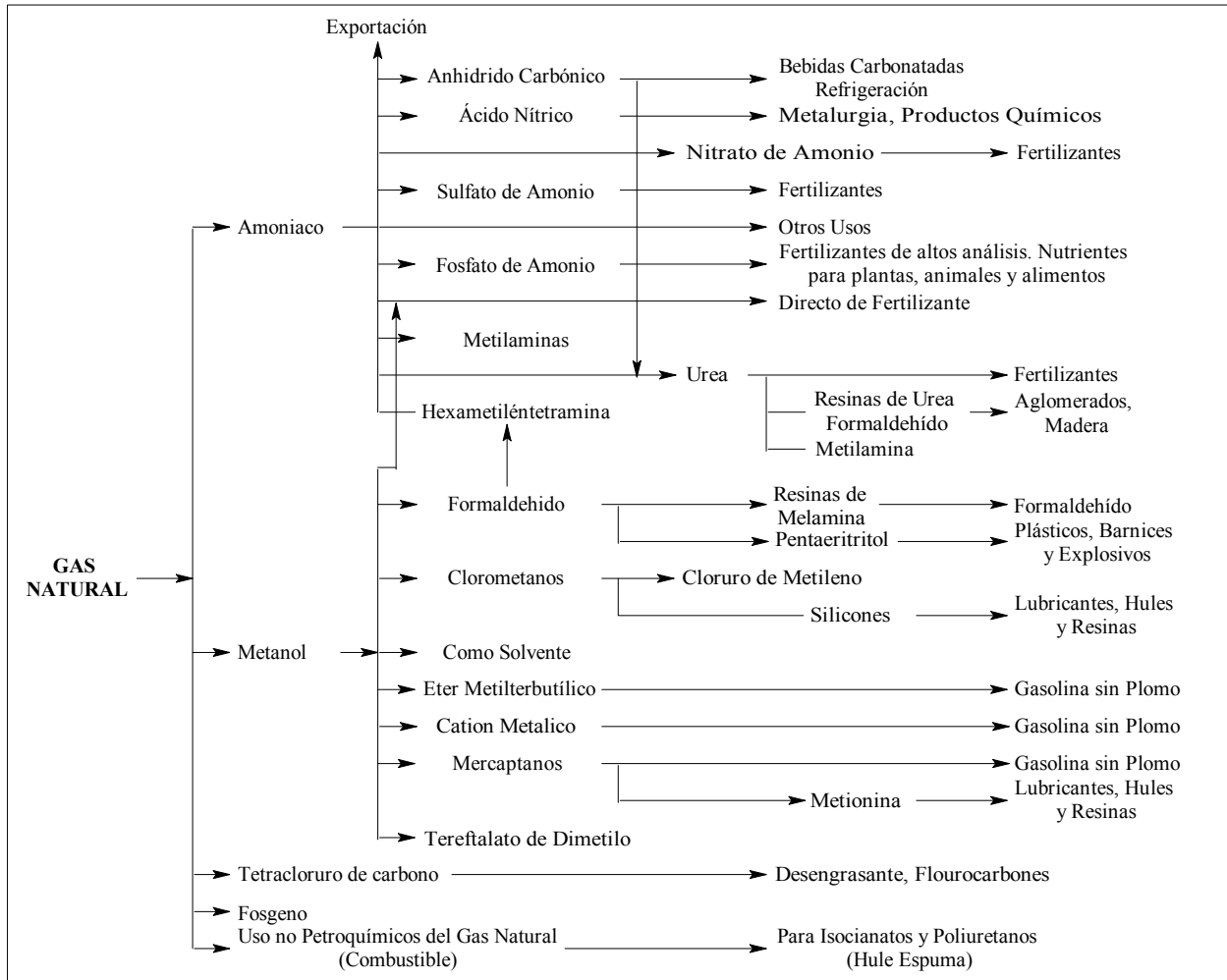
Los antibióticos, vacunas, drogas, hormonas, esteroides, vitaminas, etc., requieren de solventes para la extracción de los principios activos de las plantas y otros productos naturales. Éstos son derivados petroquímicos, como el acetato de etilo, el acetato de butilo y el acetato de amilo. También se usan los polímeros como biomateriales en el campo de la salud.

MEDICAMENTO	RELACIÓN CON LA PETROQUÍMICA
<b>Parches transdérmicos</b>	Se adhieren a la piel en donde se libera el medicamento periódicamente a través de una membrana microporosa de polipropileno, que es la que controla la liberación del medicamento.
<b>"Transderm-scop", parche transdérmico</b>	Se utiliza en mareos. Contiene escopolamina disuelta en aceite mineral, impregnada sobre poliisobutileno.
<b>Parches transdérmicos con nitroglicerina</b>	Sirven para aliviar las molestias de la angina de pecho. Permiten dilatar las arterias coronarias y aumentar el flujo de sangre al corazón.
<b>Hidrogel</b>	Se usa en caries dental. El sistema de liberación controlada consiste en un hidrogel a base de polihidroxietil metacrilato que sirve como membrana dosificante de fluoruro. El sistema se implanta en una muela posterior y permite liberar el fluoruro necesario para proteger al paciente contra la caries dental.
<b>Copolímero de etilenoacetato de vinilo</b>	Se usa para el glaucoma. Es una membrana para la liberación controlada de la pilocarpina. Medicamento que reduce la presión intraocular.
<b>Anticonceptivos</b>	Consiste en un dispositivo intrauterino fabricado con un copolímero de etileno-acetato de vinilo. Controla la liberación lenta de la progesterona hacia el útero. Su acción dura un año.
<b>Biomateriales para órganos artificiales</b>	Son plásticos y resinas provenientes de la petroquímica, que permiten el desarrollo de los aparatos biomédicos actuales. Los materiales más apropiados para usos cardiovasculares son los poliuretanos tipo poliéster como el "biomer". Este tipo de elastómero es muy versátil, pues puede moldearse en solución, por inyección, o por extrusión, a fin de darle la forma y configuración más variada.
<b>Implante de un copolímero de acetato de vinilo y etileno</b>	Controla la insulina en los enfermos diabéticos. Dicho sistema de implante permite regular el envío de insulina.
<b>Resinas acrílicas</b>	Para uso odontológico. Tales productos permiten la combinación del monómero con el polímero, con el cual se obtiene una masa plástica o un gel que se coloca dentro de la cavidad tallada donde se polimeriza in situ. El componente principal del polvo de polímero es el polimetil-metacrilato en forma de perlas o limaduras. Este mismo tipo de producto se usa para hacer las bases de dentaduras en las prótesis. Para este uso también se suele emplear un copolímero de cloruro de vinilo y acetato de vinilo, saturado con metacrilato de metilo, para formar un gel plástico.

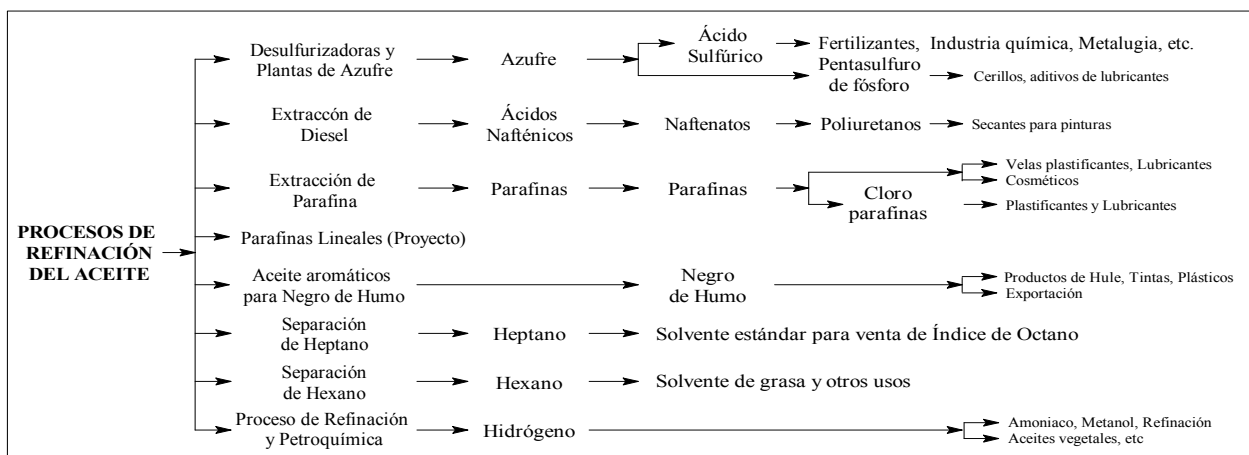
La **Tabla 8.6** describe algunos de los polímeros sintéticos comúnmente usados en la elaboración de prótesis y aparatos biomédicos. Estos materiales se usan para hacer prótesis de orejas, ojos, cadera, rodillas, cráneo, huesos, válvulas y corazones artificiales, venas y toda clase de catéteres y cánulas.



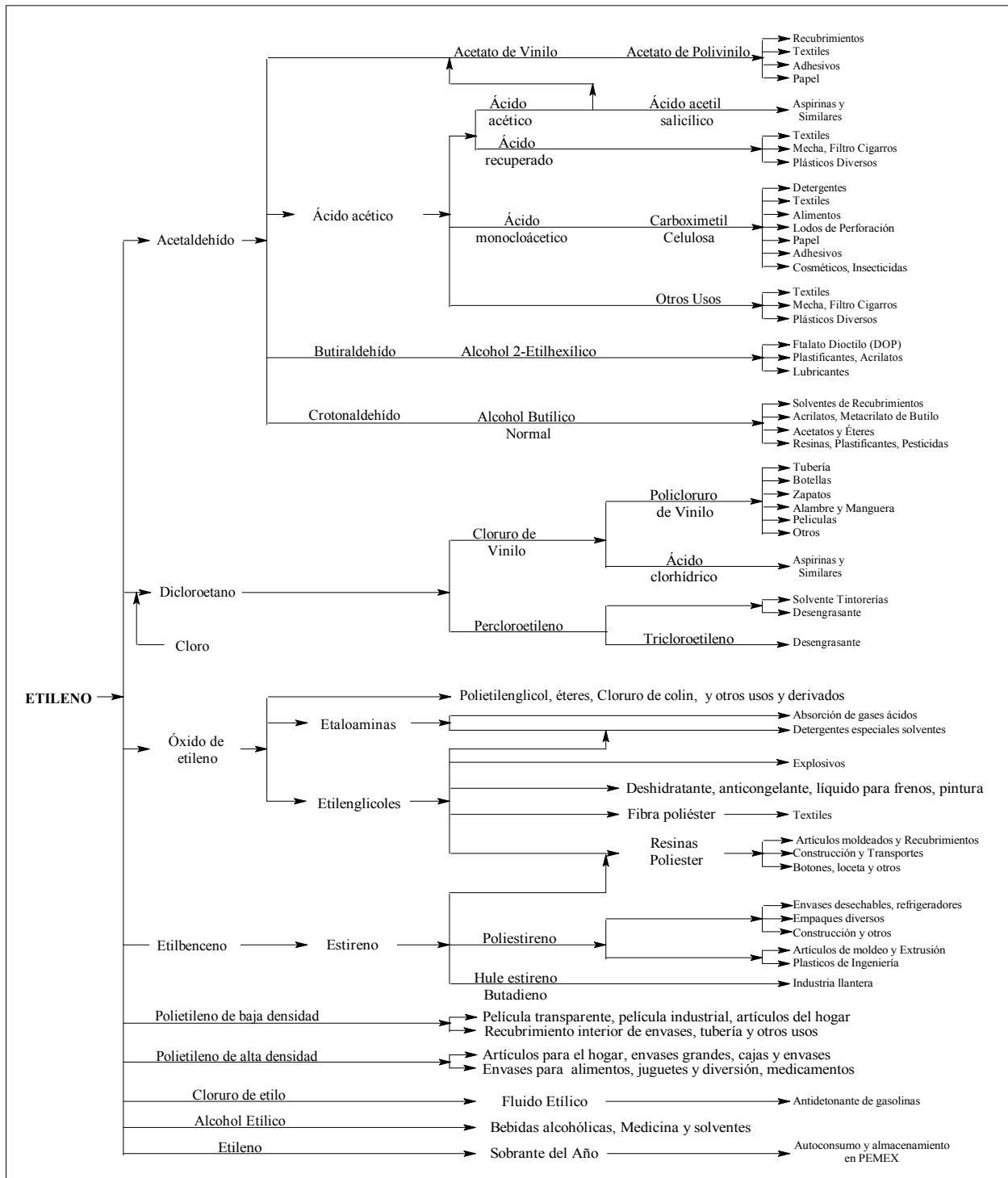
Nombre	Abreviación	Nombre	Abreviación
Poliétileno	PE	Alcohol polivinílico	PVAL
Polipropileno	PP	Polimetil-metacrilato	Plexiglás, Lucite
Cloruro de polivinilo	PVC	Polidimetil siloxano	Silastic
Politetrafluoruro etileno	PTFE, Teflón	Tereftalato de polietileno	Dacrón
Poliacrilolato	Orlon	Adipato de polihexametilén diamina	Nylón 6.6
Acetato de polivinilo	PVAC	--	--



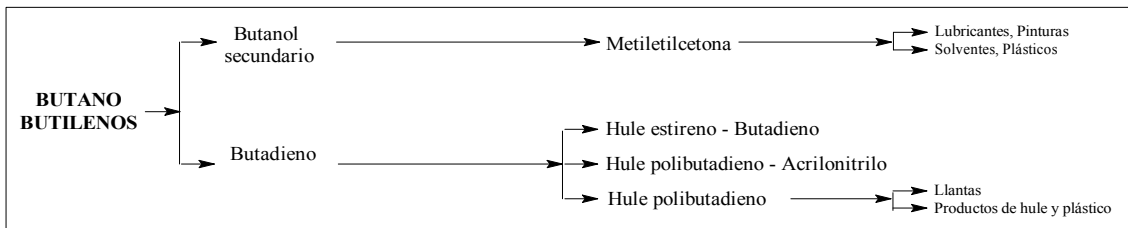
Integración de la industria petroquímica en México.



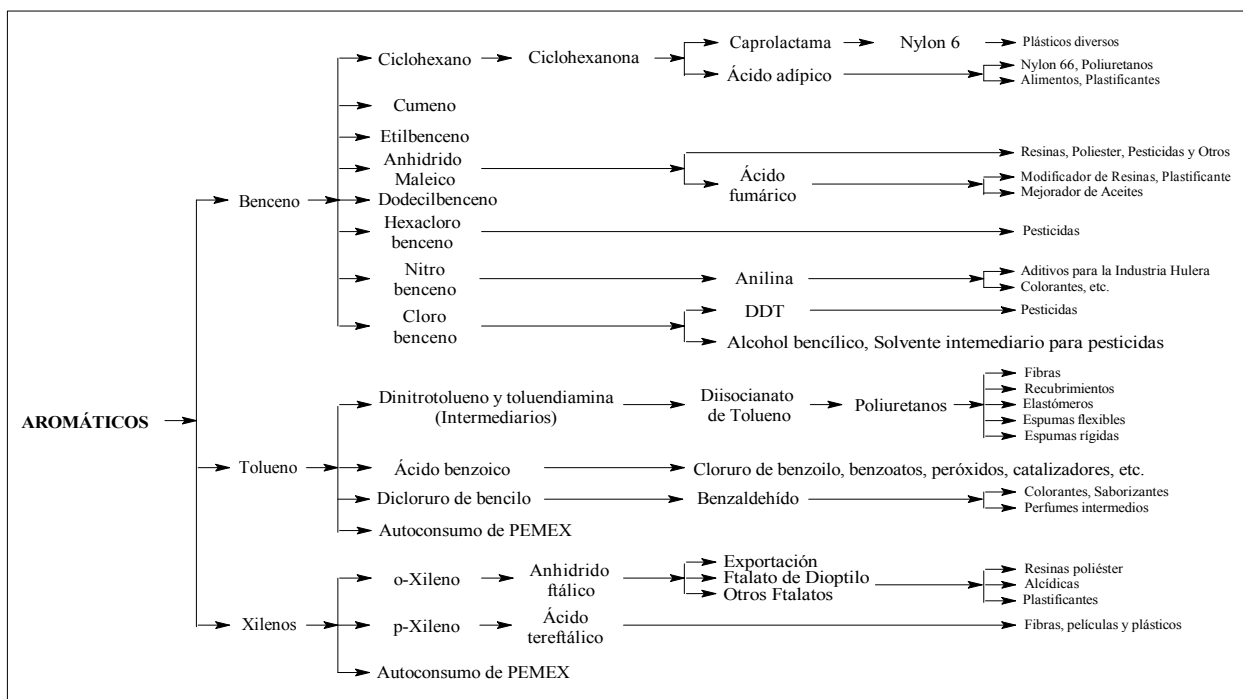
Integración de la industria petroquímica en México.



Integración de la industria petroquímica en México.



Integración de la industria petroquímica en México.



Integración de la industria petroquímica en México.

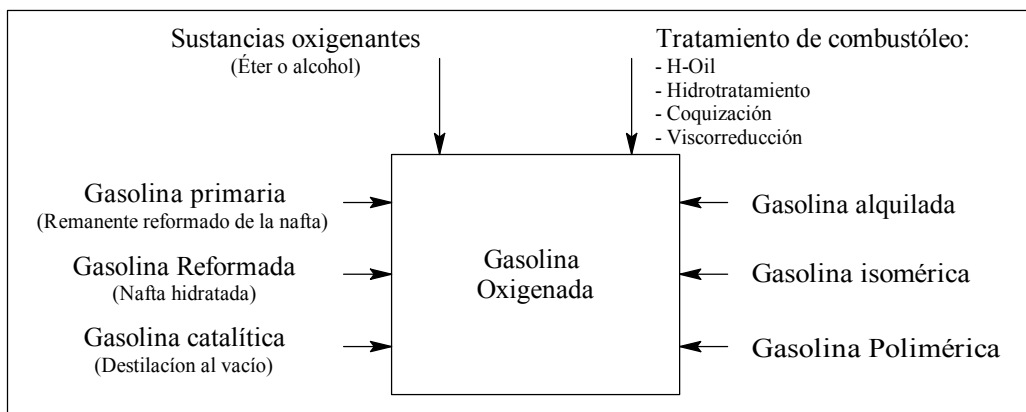
## GASOLINA

### Gasolina Oxigenada

Se define gasolina como una *mezcla de hidrocarburos: incolora, volátil, fácilmente inflamable, producto de la destilación fraccionada del crudo, y es usada para impulsar los motores de los automóviles.*

Actualmente, se definen volúmenes grandes de gasolina por procesos de destilación al vacío y catalíticos que permiten mejorar el octanaje.

Finalmente *el vocablo oxigenado se aplica a sustancias que contienen oxígeno, por ejemplo: éter o alcohol.* Al compuesto oxigenado, una vez que se agrega a la gasolina, habría que denominarlo *oxigenante*.



**El número de octano, propiedad importante de la gasolina**

Cuando el pistón esta cerca del punto máximo superior del recorrido, la chispa que salta de la bujía inflama la mezcla; y la flama se propaga hacia los extremos de la cámara, de tal manera que la fuerza se aplica al pistón de forma rápida pero progresiva, siendo los tiempos de desplazamiento del pistón comparables con los de la flama. Al propagarse ésta, los gases inflamados se comprimen más en la parte no encendida del vapor de gasolina y ésta puede llegar a explotar por sí misma, cuando la gasolina no tiene el suficiente octano. La explosión espontánea se propaga con una velocidad mayor a la de la flama, llegando el émbolo antes de tiempo, adelantándose y chocando con lo que provoca la bujía. Las vibraciones del choque y el golpe sobre el pistón causan esfuerzos anormales que producen un ruido agudo, llamado *golpeteo o cascabeleo*.

El uso de una gasolina de menor número de octano con aire no se incendia por si misma cuando se comprime y calienta por el frente de flama. Para incrementar el octano de la gasolina:

- Se agregan aditivos antidetonantes (Tetraetilo de plomo, TEP y Tricarbonilo de metil ciclopentadienil, TMM) y oxigenantes.
- Se enriquece con hidrocarburos aromáticos y se empobrece con hidrocarburos lineales.
- Se somete en refinerías a procesos de reformación, isomerización y alquilación.

La **Tabla 8.7**, compara el número de octano de los hidrocarburos que tienen igual número de átomos de carbono pero su estructura es diferente. Como se observa el número de octano se incrementa conforme la cadena se deshidrogena, se ramifica, se cierra o se oxigena.

No. de átomos de carbono	Familia	Sustancia	Numero de Octano		
			Motor	Investigación	
4	Parafina lineal	n-Butano	90.1	93.6	
5	Parafina lineal	n-Pentano	61.9	61.9	
	Parafina ramificada	2-Metil butano	90.3	92.3	
	Nafteno	Ciclopentano	85	100	
	Olefina	2-Penteno	80	98	
	Éter	n-Pentano	--	>100	
6	Parafina lineal	n-Hexano	26	24.8	
	Parafinas ramificada	2-Metil pentano	73	73.4	
		2,2-Dimetil butano	93.4	91.8	
		2,3-Dimetil butano	94.3	101.7	
		Naftenos	Metilciclopentano	80	91.3
	Aromático	Éteres	Ciclohexano	78	83
			2-Hexeno	78	89
		Benceno	--	>100	
		Etil terbutílico	--	>100	
		Metil teramilico	--	>100	
7	Parafina lineal	n-Heptano	0	0	
	Parafina ramificada	2,3-Dimetilpentano	89	88.5	
	Naftenos	Metilciclohexano	73	74.8	
		1-Hepteno	--	54	
		2-Hepteno	--	70	
		2-Metil-2- hexeno	84	--	
	Aromático	Tolueno	--	>100	

Se denomina octano como la unidad de intensidad de golpeteo de un combustible y se define como el % en volumen de Isooctano (2,3,4 Trimetil pentano) que al mezclarse con n-Heptano iguala la intensidad de golpeteo del combustible que se prueba. En los treinta, los laboratorios industriales y gubernamentales estadounidenses acordaron el procedimiento para determinar el golpeteo en una maquina que se le conoce como CFR (siglas en ingles, Cooperation Fuel Research).

El golpeteo depende de la velocidad a la que gira la máquina, es decir, la velocidad con la cual se desplaza el pistón, por lo que existen dos números de octano a diferente velocidad:

1. RESEARCH (RON) a 600 rpm a condiciones de ciudad
2. MOTOR (MON) a 900 rpm a condiciones de carretera

Existe un tercero que se conoce como octano Camino (Road):

$$3. \text{ Road} = \frac{R + M}{2}$$

Para las gasolinas de México:

	No. DE OCTANO
RON	90
MON	82
ROAD	86

Como el número de octano es una propiedad aditiva, al analizar la capacidad de producción de gasolina de alta calidad conviene referirse al producto del volumen de las mezclas (pool en inglés) de gasolina por el octano resultante, esto es, al octano-barril del pool de gasolina es sensiblemente igual a la suma del octano-baril de cada uno de las corrientes; o sea:

$$V_p O_p = \sum V_i O_i$$

- donde:  $V_p$ , Volumen en barriles de la mezcla de gasolinas.  
 $V_i$ , Volumen en barriles de cada tipo de gasolinas.  
 $O_p$ , Número de octano de la mezcla de gasolinas.  
 $O_i$ , Número de octano de cada tipo de gasolinas.

Con la finalidad de destacar la importancia de los compuestos oxigenados para incrementar el octano de la gasolina, la **Figura 8.4** muestra el número de octanos que le bastaría tener a una corriente de gasolina para que al mezclarla en diferentes porciones con éter metil terbutílico

(MTBE) con número de octano ROAD igual a 110, rinda un camino final de la mezcla de gasolina y éter de 87.

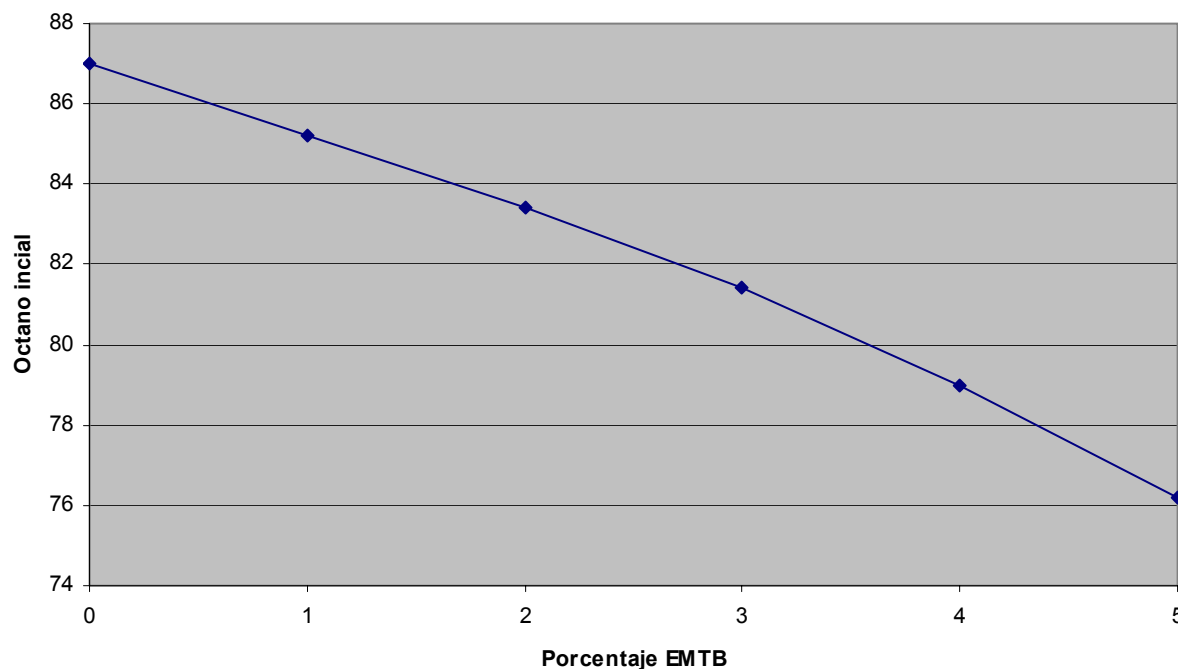


Figura 8.4 Gráfica de porcentaje de EMTB vs Octano inicial.

### Uso de Gasolinas Oxigenadas

A principios de los ochentas se restringió el uso del plomo como aditivo antidetonante en la gasolina, por lo cual las refinerías estadounidenses usan sustancias oxigenantes con el propósito de compensar el octano perdido.

Posteriormente en 1990 la ley de aire limpio (Clean air act), impulso el uso de compuestos oxigenantes con el objeto de disminuir los niveles de monóxido de carbono. El éter metil terbutílico (EMTB, siglas en español) es el compuesto oxigenante de mayor uso en Estados Unidos.

En el valle de México se recurrió al uso generalizado de EMTB en el invierno del 89 al 90, con la finalidad de disminuir las emisiones de monóxido de carbono e hidrocarburos y consecuentemente los niveles de ozono. A partir de esa época se agrega EMTB a la gasolina en el valle de México.

Algunos factores para determinar el uso de gasolina oxigenada; es decir el uso del EMTB, son:

- La altura de la Ciudad de México.
- Características de la gasolina mexicana.
- Parque vehicular.
- Atmósfera contaminada.

**OXIGENANTES**

Por lo general se utilizan alcoholes o éteres para oxigenar la gasolina, tales como:

Tabla 8.8 OXIGENANTES COMÚNMENTE EMPLEADOS.			
Nombre	Alcoholes	Nombre	Éteres
Metílico	CH <sub>3</sub> OH	Metil terbutílico (MTBE)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{OC}-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Etilico	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	Etil terbutílico (ETBE)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Isopropílico	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CHOH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Metil teramílico (TAME)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{OC}-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
		Diisopropílico	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$

Como es necesario conocer el porcentaje en peso del oxígeno que resulta de preparar una solución del oxigenante en la gasolina, se relaciona el porcentaje en peso del compuesto oxigenante en la mezcla, con el porcentaje en peso que éste aporta a la mezcla. Dada la similitud de densidades que existe entre los oxigenantes y la gasolina, resultan los mismos si se consideran en peso o volumen, vea la **Tabla 8.9**.

Tabla 8.9 PORCENTAJE DE OXIGENANTE EN PESO PARA QUE CONTenga LA GASOLINA UNO, DOS Y TRES POR CIENTO EN PESO DE OXÍGENO.					
Nombre	Densidad	% Oxígeno en oxigenante	% en peso del oxigenante para rendir		
			1 % O	2 % O	3 % O
MeOH	0.79	49.93	2.00	4.00	6.00
EtOH	0.78	32.72	3.05	6.11	9.16
i-PrOH	0.78	26.62	3.75	7.51	11.26
EMTB	0.74	18.15	5.50	11.01	16.52
EETB	0.74	15.65	6.38	12.77	19.15
EMTA	0.74	15.65	6.38	12.77	19.15
EDIP	0.72	15.65	6.38	12.77	19.15

En la medida que sea más corta la cadena hidrocarbonada del oxigenante, mayor será el contenido de oxígeno que éste proporcione. Así, el Metanol es el compuesto oxigenante con mayor contenido de oxígeno.

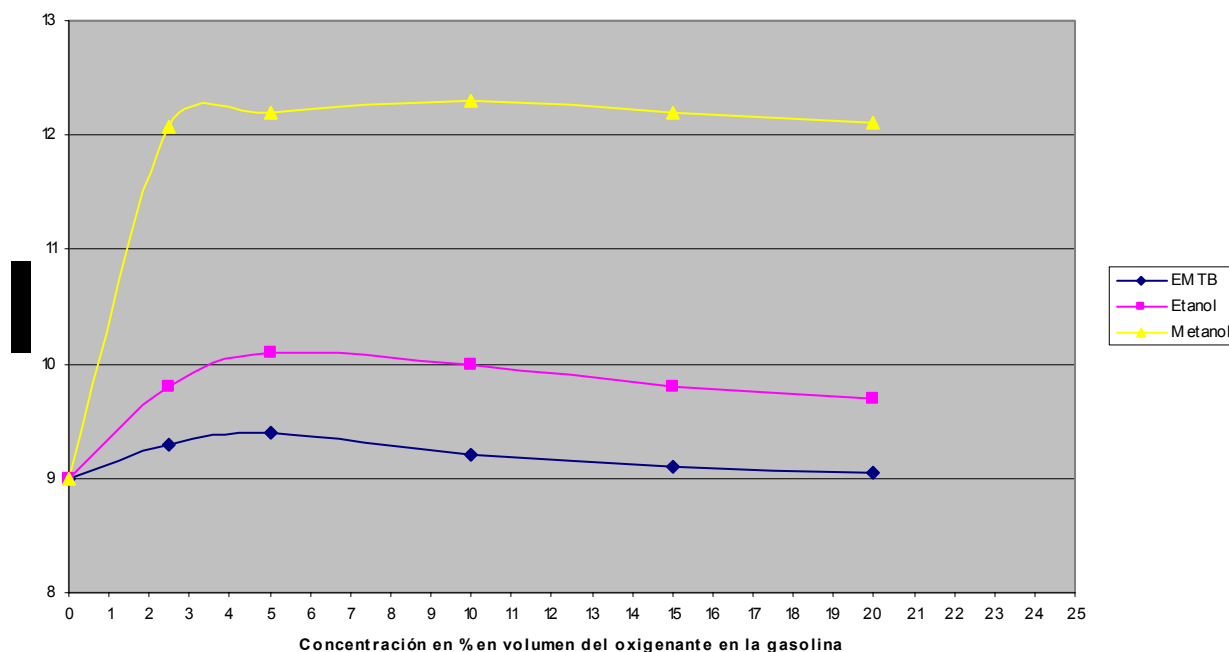
Las gasolinas que se oxigenan en la Ciudad de México son la Magna y la Premium.

**Alcoholes**

El Metanol y Etanol se obtienen por fermentación de productos agrícolas y sintéticamente a partir del petróleo crudo. El Etanol natural se produce en México y Brasil fermentando azúcar, malaza o mieles incristalizables de la caña. Las materias primas petroquímicas más convenientes para fabricar Metanol y Etanol son el gas de síntesis y el Etileno.

El gas de síntesis se elabora al reaccionar (reformar) el gas natural con vapor de agua; el Etileno al deshidrogenar el etano. El Isopropanol es un producto que se fabrica hidratando Propileno. El Isopropanol, al igual que el Etanol incrementa la presión de vapor de la gasolina.

En general los alcoholes en bajas concentraciones tienen la desventaja de incrementar la presión de vapor de la gasolina, por lo que las mezclas gasolina-alcohol tienden a acentuar las emisiones evaporativas, a menos que se utilice una gasolina cuyo contenido de butanos y pentanos sea reducido.



**Éteres**

Los éteres se obtienen al hacer reaccionar un alcohol con una olefina (de bajo peso molecular) en presencia de una resina intercambiadora de iones. Los alcoholes de bajo peso molecular que se utilizan en la fabricación de éteres son el Metanol, Etanol e Isopropanol y las olefinas corresponden al Propileno, Isobutileno y Amileno. A la fecha, el EMTB es el oxigenante mas usado.

Las propiedades importantes que influyen en el uso de éteres para controlar la volatilidad de la gasolina y disminuir los niveles de plomo son el poder antidetonante, la baja volatilidad y miscibilidad completa con la gasolina.



**Tabla 8.10 CARACTERÍSTICAS DE LA GASOLINA MAGNA SIN.**

<b>Corrientes</b>	<b>Magna Sin 0 % MTBE</b>	<b>Magna Sin 5 % MTBE</b>	<b>Magna Sin 10 % MTBE</b>	<b>Magna Sin 15 % MTBE</b>
Primaria, % en vol	2	2	3	3
Catalítica, % en vol	24	23	23	24
Reformada, % en vol	42	41	41	41
Alquilado, % en vol	26	24	17	11
C <sub>5</sub> a C <sub>6</sub> , % en vol	6	5	6	6
EMTB, % en vol	0	5	10	15
Características				
RON	90	91.4	92.1	93.5
MON	84.7	84.2	83.7	82
(RON+MON)/2	87.3	87.8	87.9	87.7
PVR, <i>psi</i>	8.4	8.4	8.2	8.1
Olefinas, % en vol	6.3	5.8	5.8	5.9
Aromaticos, % en vol	27.6	28.6	27.3	28.1
Azufre, <i>ppm</i>	670	699	670	671
50 %	89.8	90.3	88.1	87.4
90 %	168.6	170.7	169.2	171.3

## PROCESO DE SEPARACIÓN, CONTROL DE CALIDAD Y MEDICIÓN

La importancia de este apéndice radica en que se enfoca a conocer el proceso por el cual el petróleo crudo se conduce del pozo a los puntos de venta (Refinación), y a su vez hacer notar que no es enviado directamente sin antes pasar por las estaciones de recolección o Baterías de Separación y deshidratadores.

El petróleo crudo al salir del pozo es enviado por las líneas de descarga hacia las Baterías de Separación, en donde, una vez separadas las fases líquida y gaseosa, éstas son transportadas por:

1. Aceite, por oleoductos
2. Gas, por gasoductos

Para ejemplificar lo anterior se describe el caso de la Región Norte PEMEX, específicamente del Activo de la Región de Poza Rica, Ver.

Esta región cuenta con crudos Ligero y Pesado y, con aportación de Gas.

- El crudo Ligero, Pozoleo, viene de las corrientes de Poza Rica, Miquetla-Jiliapa y San Andrés-Tajín y se envía a la Refinería de Salamanca. Vea la **Figura A1.1**.
- El crudo Pesado, MARFO, proviene de las corrientes de Antares, Ezequiel Ordoñez y Punta de Piedra para llegar a Cd. Madero. Vea la **Figura A1.1**.

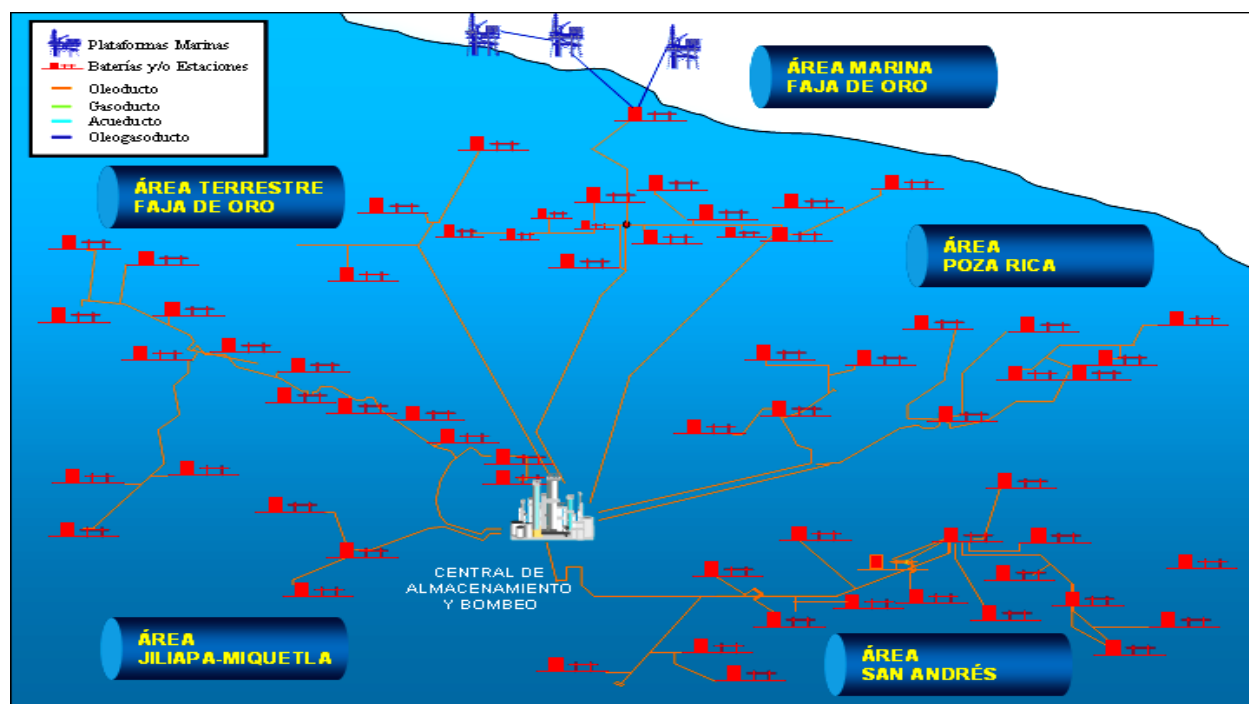


Figura A1.1 Distribución de las llegadas de corriente.

**DESCRIPCIÓN GENERAL**

El petróleo crudo, agua, gas y sólidos en suspensión se transportan por medio de líneas individuales de descarga de los pozos hacia la batería de separación, en donde primero pasan a través de los múltiples de válvulas y de ahí por medio de las tuberías de enlace a los separadores en donde se separa el gas, crudo, agua (en algunos casos) y los sólidos en suspensión. El gas pasa a través de los medidores de orificio para cuantificarlo y posteriormente al múltiple de válvulas (manifold) de presión en donde se encuentra una válvula reguladora de presión; esto es únicamente en caso de medición en producción general, siendo ésta la que se encarga de regular la presión de separación del sistema, donde el gas puede ser enviado a un sistema de compresión o al quemador.

El aceite es descargado de los separadores a través de la válvula de control de nivel, la que como su nombre lo indica rige el nivel conveniente que debe guardar el líquido dentro del separador, para que en ningún momento el aceite sea arrastrado a la línea de conducción del gas ni el gas pase a la línea del aceite.

El aceite que es descargado de los separadores pasa a los tanques de producción general o medición según se trate, donde es drenada el agua y el aceite limpio es bombeado o gravitado al oleoducto, que se encarga de conducir el aceite a la central de almacenamiento y bombeo.

**Medición**

Los pozos al fluir hacia la batería de separación lo hacen por su línea individual, llegando a los manifold en donde el pozo que se desea medir se envía al separador llamado comúnmente de prueba o medición, descargando el gas a través de un medidor de orificio a la línea colectora de gas y el aceite pasa a los tanques de medición en donde se efectúa el aforo del tanque por medio de una cinta graduada. Vea la **Figura A1.2**.

**Producción General**

La producción general, o sea, los fluidos producidos por el agrupamiento de pozos que fluyen a esta batería, pasan a los separadores de producción generales y una vez que el gas es separado del aceite, descargan éstos hacia los tanques de producción general.

Antes de llegar el aceite a los tanques se le inyecta un reactivo químico desemulsificante con el fin de ayudar a la separación del agua del aceite (deshidratación). Al llegar los líquidos al tanque, éstos quedan en reposo y después de determinado tiempo, después de haberse efectuado la reacción del producto químico inyectado, se drena el tanque. Vea la **Figura A1.2**.

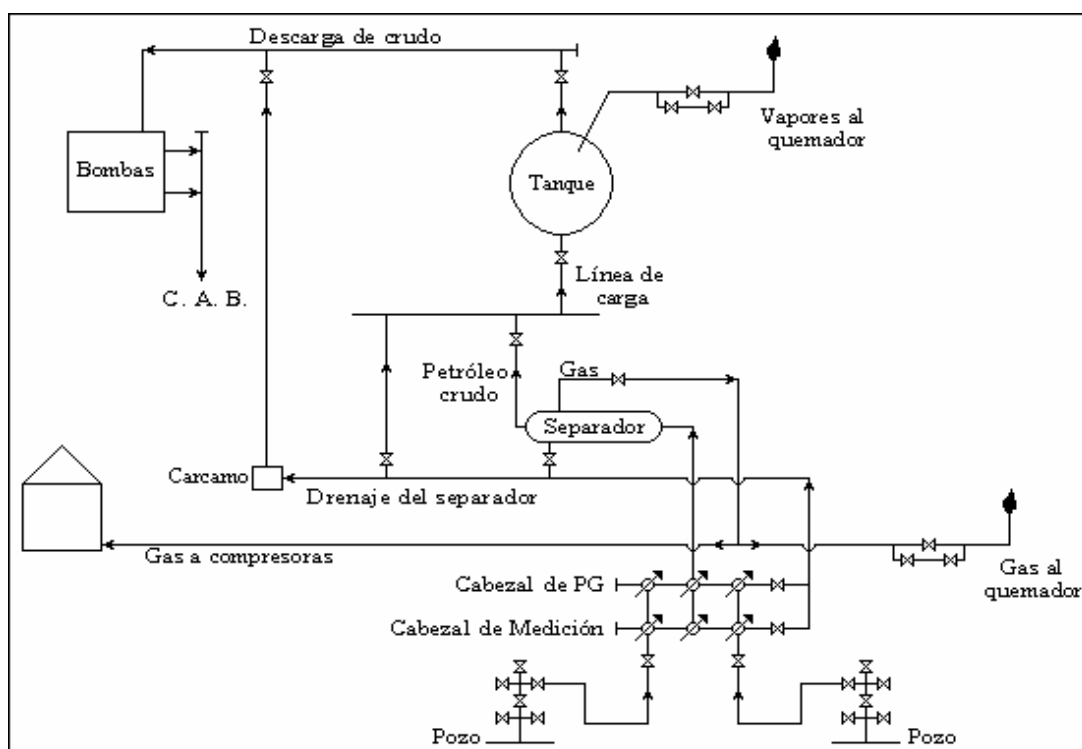


Figura A1.2 Diagrama de flujo de una Bateria de separación. (Con un separador de medición y un tanque de producción general).

## PRODUCCIÓN GENERAL Y MEDICIÓN

Los pozos que convergen a una batería de separación se pueden recibir a producción general o medición.

### Producción general

Son todos aquellos pozos que llegan en forma colectiva o agrupados a través de los colectores de producción general, normalmente estos colectores se diferencian de los de medición por:

- Mayor diámetro en las tuberías, en relación con la de medición.
- Todas las válvulas de los cabezales permanecen abiertas a excepción de una, que es la que está alineada a medición o prueba.

### Medición

Está en medición aquel pozo que está alineado por el cabezal de medición o prueba y que fluye a través del colector de medición, y éste a su vez está alineado al separador de medición o prueba. A diferencia del de producción general, este colector es de menor diámetro en sus tuberías y únicamente en su cabezal tiene abierta una válvula, que es la que corresponde al pozo que se desea medir o probar.

### Cabezales de recolección

Es un conjunto de líneas a donde llegan y están conectados cada uno de los pozos que conforman la batería y sirven para efectuar la recolección y distribución de la producción obtenida, están fabricados con tubería de diámetros diversos, 4", 6", 8", 10". En ellos van instaladas válvulas de compuerta para permitir el seccionamiento rápido en cualquier parte de la instalación, igualmente cuentan con válvulas de retención (check) para evitar el flujo en sentido inverso, generalmente en la llegada de los pozos todas las válvulas instaladas operan manualmente. Vea la **Figura A1.3**.

Hay una gran variedad de diseños de cabezales de recolección, pero el más común en las baterías de separación, a la llegada de los pozos es: el fabricado a base de tubería, conexiones y válvulas, los cuales generalmente se construyen en el campo.



**Figura A1.3** Cabezales de recolección

### SEPARADOR

Los separadores son dispositivos mecánicos contruidos en forma de tanques metálicos cilíndricos, sirven para separar fluidos (gas, líquidos). Para nuestro caso consideraremos el aceite, gas, agua y pequeñas partículas de las formaciones, las cuales se encuentran en suspensión en los fluidos. Los separadores de aceite y gas están diseñados para operar automáticamente en una amplia variedad de condiciones, ya que la producción de gas y aceite proveniente de los pozos varía en un amplio rango en periodos cortos de tiempo. Por ejemplo, una descarga de aceite es seguida por un flujo de gas y éste por un periodo de reposo, durante el cual las fuerzas permanecen temporalmente en equilibrio y el separador recibe el flujo sin descargar, hasta que alcanza el límite de su capacidad de separación a que se tiene trabajando (calibración) en función del peso y de la presión.

Las descargas de gas y aceite se controlan automáticamente por medio de válvulas que operan según los cambios en las condiciones de presión dentro del separador.

## Apéndice 1

El separador es la unidad donde se lleva a cabo la principal función de la batería de separación, que es el manejo y separación de los hidrocarburos producidos y éstos pueden ser horizontales o verticales, también los hay esféricos, pero éstos no son comunes en el campo, su uso es casi exclusivo en las refinerías.

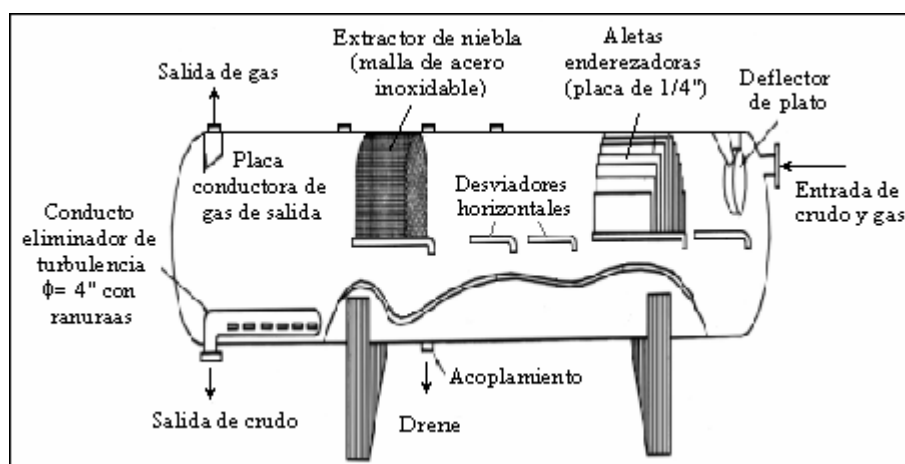
### Separador vertical

Generalmente se usan para pozos de baja Relación Gas Aceite (RGA), con manejo de mayores volúmenes de líquidos, asimismo son útiles cuando el aceite por separar va asociado con cantidades considerables de lodo o arena, ya que el drene colocado en la parte inferior facilita esta operación.

Existen separadores medidores verticales de una o dos fases, éstos son usados cuando se desea medir el líquido, agua, aceite que produce un pozo o un grupo de pozos.

Asimismo, estos separadores son recomendados para usarse en áreas reducidas ya que el espacio que ocupan con relación a otros es reducido (vea la **Figura A1.3**).

**Figura A1.3** Diagrama de un separador horizontal y sus componentes.



### Separador horizontal

El separador horizontal se usa generalmente cuando los pozos son de alta RGA, y manejan cantidades considerables de gas, estos separadores se consideran divididos en tres secciones. La sección primaria es aquella en la que la corriente de hidrocarburos entra al separador chocando con un deflector, que obliga a la corriente a cambiar bruscamente su dirección, provocando que haya una efectiva separación inicial. En la sección secundaria, cuando el gas fluye a baja velocidad y con poca turbulencia a lo largo del separador, las gotas de aceite que arrastra el gas pueden caer a la superficie del líquido y parte de estas gotas adherirse a las paredes del separador, resbalándose al fondo. Se tiene una mampara o rompeolas dentro del separador con el objeto de que el líquido no forme oleaje. En la siguiente sección se encuentra el extractor de neblina por el cual pasa el gas, en donde las gotas más pequeñas del líquido que lo acompañan en

## Apéndice 1

---

suspensión quedan atrapadas, cayendo al volumen principal del líquido. Antes de salir el gas del separador encuentra otra mampara de choque para que salga limpio.

Estos separadores tienen la facilidad de poderse montar sobre patines formando paquetes o secciones de separación para la construcción de baterías. Son de fácil transportación, manejo y rápida instalación en la construcción de baterías portátiles.

### Separadores esférico

Usados principalmente para la separación de productos ligeros y por tal motivo su uso está limitado al campo y ordinariamente son usados en las refinerías.

### Separador de balance

Es un mecanismo (instalación) anexo a la batería de separación, permite efectuar la medición más detallada de la producción. En el activo de Producción Poza Rica, se tiene instalado únicamente un separador de balance en el Campo II Poza Rica, y es un separador horizontal de 2.5 m de diámetro y 6 m de longitud aproximadamente accionado por mecanismos que regulan la presión, el nivel y la descarga. Su ventaja actualmente es que es un separador totalmente automatizado.

La producción que descargan los separadores cae del colector de carga a los tanques de producción general, o al separador de balance, o sea, que la producción se puede medir en los tanques de producción general o en el separador de balance, que es donde normalmente se efectúa. Vea la **Figura A1.4**

Los mecanismos que hacen que el separador de balance opere en condiciones correctas y cumplan con la finalidad de medir la producción son las siguientes:

- **Válvulas reguladoras de presión.-** Su función es la de regular la presión de gas con la que va a operar el separador de balance y ésta será de 1,800  $kg_f/cm^2$  como máxima y de 1  $kg_f/cm^2$  como mínima. La descarga del gas cuando relevan las reguladoras se canaliza al quemador de la batería.
- **Controlador de nivel.-** Este mecanismo opera por medio de su desplazador (flotador) colocado en el interior. Este desplazador hace actuar al controlador de nivel Level-Trol y éste a su vez manda la señal a una válvula automática de mariposa para que abra o cierre, dependiendo del nivel que tenga el separador.

- **Válvula automática de mariposa.-** Mecanismo que va instalado en la descarga del separador de balance y ésta va hacia el oleoducto y es accionada por el controlador de nivel Level-Trol para abrir o cerrar, dependiendo del nivel que tenga el separador. Esta válvula opera a cierto porcentaje en el volumen que maneje en determinado momento. Opera estrangulada.
  
- **Medidor de desplazamiento positivo.-** Este dispositivo es el que cuantifica la totalidad del líquido que pasa a través de él hacia la descarga del separador de balance, las lecturas que se observan en el contador son expresadas en decalitros (*10 litros por unidad*) y, para iniciar una medición, las lecturas deben colocarse en ceros. Este mismo medidor manda una señal a un panel de lectura que se localiza en el interior de la caseta del operador.
  
- **Panel de lectura de medición del medidor de desplazamiento positivo.-** Este panel está ubicado en el interior de la caseta del operador, las lecturas que expresa son:
  1. Gross Emulson (aceite con agua).
  2. Clean Oil (aceite limpio).
  
- **Celda de diferencial para alarma de alto o bajo nivel en el separador de balance.-** Dispositivo de seguridad para cuando el separador rebase los parámetros marcados por alto o bajo nivel haciendo sonar la alarma en la caseta del operador, el cual, al percatarse de que existe una anomalía, apaga la alarma y se atiende de inmediato el problema que se haya presentado por alto o bajo nivel.
  
- **Aparato registrador de nivel del separador.-** Consiste en una gráfica L-10 que marca el nivel del separador de balance y está colocada en la caseta del operador para que éste lo pueda monitorear.
  
- **Filtro.-** Su función es retener todos los sólidos o impurezas que puedan dañar al medidor de desplazamiento positivo, y está instalado antes del medidor. Los mecanismos como el Level-Trol y la válvula automática de mariposa son operados con presión de aire o gas. Actualmente son operados exclusivamente con gas, ya que el compresor que suministraba aire fue retirado.



## Apéndice 1

Cuenta también con un tanque recuperador de purgas, en éste se purgan todos los residuos del separador de balance cuando se efectúa alguna reparación o cuando existe un candado de gas en la línea de descarga.



Figura A1.4 Foto de una Batería de Separación con algunos de sus componentes.

## TANQUES EN UNA BATERÍA

### Tanques atmosféricos

Los tanques atmosféricos de almacenamiento, son recipientes cilíndricos verticales diseñados para operar a una presión interna aproximadamente igual a la presión atmosférica.

En estos tanques, la presión de vapor del producto, a la temperatura máxima de almacenamiento, podrá variar de 0.000 a 0.035  $kg_f/cm^2$  manométrica, o sea, aproximadamente de 0.035 a 1.068  $kg_f/cm^2$  absoluta.

Los tanques atmosféricos se usan generalmente para almacenar aceite crudo, combustóleo, gasóleo, nafta, gasolina y productos no volátiles.

Comúnmente estos tanques se construyen de acero al carbón, soldados y ocasionalmente atornillados o remachados.

### Tanques de medición

Son utilizados para medir la cantidad de líquidos que produce un pozo sometido a prueba, su capacidad varía de 280 a 1000 barriles. Estos tanques tienen la ventaja de ser fácilmente transportados a los lugares donde se requieran, sin necesidad de desarmarse. Vea la **Figura A1.5**.

Figura A1.5 Tanque de Medición.



### Tanques para producción general

Son utilizados para medir y almacenar temporalmente la cantidad de líquidos que producen uno o varios pozos. Su capacidad varía de 1000 a 5000 *barriles*, siendo éstos los más utilizados en el Activo de Producción Poza Rica.



Figura A1.6 Tanque de Producción General.

### Tanques de almacenado

A estos tanques podemos considerarlos como obras permanentes, ya que comúnmente su capacidad varía de 5000 a 100,000 *barriles*. Lo cual hace que no se puedan transportar armados.

Estos tanques de almacenado reciben los líquidos de los tanques de producción general y medición y, como su nombre lo indica, permiten almacenar los líquidos que producen los pozos.

### Función de los tanques

Los tanques de medición sirven para medir los pozos que se pongan a prueba.

Los tanques de producción general sirven para medir la producción de un pozo o de un grupo de éstos. Permiten medir la producción de todos los pozos que fluyen a la batería, o sea la, producción general o total del campo. Asimismo, permiten almacenar temporalmente la producción para posteriormente ser enviada a la Central de Almacenamiento y Bombeo (CAB), para continuar con el proceso.

Los tanques de almacenado, son aquellos en los cuales se recibe la producción de uno o varios campos y que, una vez llenos, se procede a bombearlos mientras el fluido está cayendo a otro tanque sin interrumpir el proceso.

Los tanques de almacenado pueden tener un sin número de usos, pero en realidad podemos definir como tanques de almacenado a aquellos que pueden contener fluidos por el tiempo requerido de acuerdo con la demanda del producto almacenado.

### FLUIDOS MANEJADOS EN LA BATERÍA DE SEPARACIÓN

Los fluidos que se manejan en una batería de separación específicamente son:

- Aceite
- Agua
- Gas

#### Aceite

Este fluido, en su llegada a la instalación viene asociado o mezclado con agua, gas y sólidos. Para iniciar su manejo pasan por el cabezal o bayoneta y caen a los colectores, éstos a su vez, aún en forma de mezcla, los distribuyen a los separadores, en cuyos dispositivos se realiza la función principal del proceso, que es la separación.

Esta función consiste en separar los fluidos unos de otros, los líquidos se descargan por la parte inferior del separador, los gases son desalojados por la parte superior y los sólidos se depositan en el fondo de dicho dispositivo. Los líquidos se reciben en los colectores de producción y éstos los conducen hacia los tanques de almacenado o producción general, una vez en los tanques, estos líquidos son medidos por el operador en baterías de separación, por medio de una cinta metálica aterrizada de 15 m de longitud provista de una plomada (pilón) y que están fraccionadas en centímetros y milímetros.

Asimismo, los vapores desprendidos de estos elementos dentro del tanque son captados a través de un colector de vapores y son conducidos hacia el quemador para su quema. También se

## **Apéndice 1**

---

pueden aprovechar captándolos a través de un compresor para procesarlos. Los líquidos dentro del tanque, ya medidos y reposados, se bombean hacia la CAB, por medio de bombas o gravitados, para continuar con su proceso.

Dentro del tanque, con la mezcla de aceite y agua en reposo, se realiza la separación del agua y el aceite por medio de la reacción provocada por la inyección de determinados productos químicos. El agua separada dentro del tanque, se drena aunque a nivel local ya no es recomendable esta acción.

### **Gas**

Este fluido tiene igual importancia que el aceite, debido a sus diversos componentes, y su manejo es importante y delicado. Después de haberse realizado el proceso de separación, el gas se capta por medio de los colectores de gas total, de donde se conduce hacia una estación de compresión para comprimirlo y enviarlo al complejo procesador de gas.

### **Manejo de líquidos (Agua-Aceite)**

En los fluidos producidos por los pozos, el agua está presente en la mezcla y su separación del aceite se lleva a cabo por medio de inyección de reactivos químicos propios para esta función y deben ser de calidad y cantidad programada, según los volúmenes que se manejan, y se inyectan durante el proceso de separación y conducción de los fluidos hacia los tanques de producción general o almacenamiento.

El agua y el aceite en forma de mezcla se bombean hacia la CAB, donde se efectúa el proceso de deshidratación.

### **Tanques deshidratadores**

Son tanques semejantes a los anteriormente descritos, la diferencia principal es que éstos siempre mantienen un colchón de agua dentro de ellos, y pueden o no contar con una entrada de agua dulce para regenerar el colchón de agua cuando éste se encuentre con un alto contenido de sales disueltas. La entrada de fluidos es por la parte inferior o base y la descarga del aceite por la parte superior (derrame). En su interior tienen, a la llegada del aceite, tubería ranurada conveniente para que el fluido salga debidamente separado en forma de pequeñas burbujas. Pueden tener una válvula automática o “pata de ganso” para controlar el nivel de agua dentro del tanque.

Es preferible que éstos sean altos y de poco diámetro con el fin de mantener la altura del agua que se requiera para que el aceite sea lavado. La altura del colchón de agua no se determina arbitrariamente, así como tampoco las ranuras del tubo esparcidor, sino que deben calcularse.

## Apéndice 1

---

Los tanques deshidratadores, pueden o no estar provistos de un separador primario con el fin de darle una nueva etapa de separación al aceite a tratar, para que el gas que pudiera contener éste no entre junto con el aceite al deshidratador, ya que produciría mayor turbulencia y, consecuentemente, esto ayudaría a la formación de emulsiones.

### Partes que constituyen un tanque deshidratador

- Boquillas en envolvente, el número y diámetro de estas bridas con niple dependerán de las tuberías que a él se conecten.
- Escaleras marinas en su interior y en el exterior, de caracol o inclinadas.
- Válvulas de seguridad, válvulas de presión y vacío, válvulas arresta flama y térmica cuando se tenga un sistema de recolección de vapores.
- Válvulas para muestreo convenientemente instaladas.
- Sistema de contraincendio.
- Conexiones para cristal de nivel (nivel óptico), deberán estar situadas principalmente en la sección de interfase.
- Control automático o manual para mantener el nivel del colchón de agua.
- Válvula de drene, accionada por el control de nivel.
- “Pata de ganso” o sifón, se instala cuando no se cuenta con la válvula automática reguladora de nivel.

En estos tanques, el tubo de medición tiene únicamente la función de comprobar, en forma esporádica el nivel agua-aceite. Vea la **Figura A1.7**.

Figura A1.7 Tanque deshidratador.



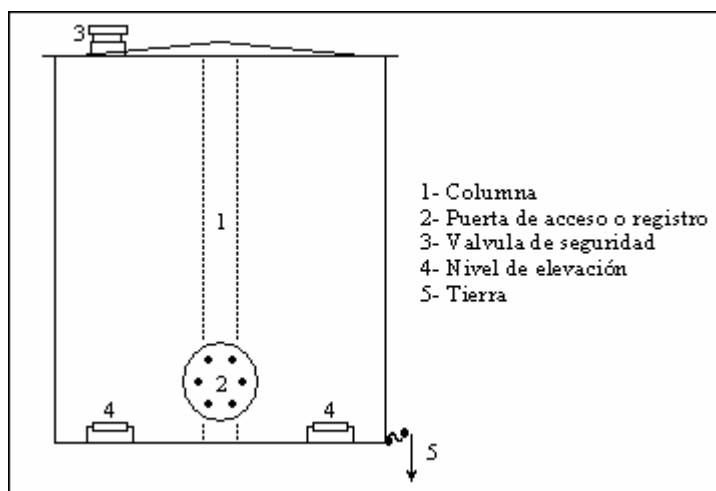
### Operación y funcionamiento

El aceite por deshidratar, entra tanque deshidratador por la parte inferior, donde se encuentra el esparcidor el cual está compuesto de tubos ranurados convenientemente diseñados para que el

## Apéndice 1

volumen total de los fluidos que lleguen a deshidratarse, pasen a través de cada una de las ranuras del tubo esparcidor. Vea la **Figura A1.8**. En esta forma el aceite sale formando pequeños chorros o burbujas. Dentro del tanque deshidratador se mantiene un colchón de agua con el fin de que esos pequeños chorros que salen del esparcidor, al pasar a través del colchón de agua, se laven, es decir, que las partículas de agua que vienen en suspensión con el aceite se adhieran al volumen de agua que contiene el tanque. Desde luego, el volumen inicial de agua que se tiene dentro del tanque aumentaría en virtud que retendrá el agua que contiene el aceite y para mantener un nivel constante del colchón de agua se introduce un sifón o pata de ganso (vea la pagina 288), por medio de un flotador accionado únicamente por el nivel del agua mas no del aceite y, al elevarse el nivel, este flotador mandará una señal a la válvula de drene, abriéndola o cerrándola según sea el caso. Cuando el colchón del tanque llega a tener una alta concentración de sales, puede regenerarse ésta cambiándola por medio de una inyección de agua dulce. El aceite lavado (deshidratado), debido a su densidad, subirá del nivel del agua derramándose por un tubo de salida del Deshidratador a los tanques de asentamiento o envío.

**Figura A1.8** Diagrama de un tanque y sus componentes.



### Tanques de balance

Podemos considerar que existen dos tipos de tanques de balance:

- Tanques de balance abiertos
- Tanques de balance cerrados

Los tanques de almacenamiento descritos con anterioridad podemos en un momento dado seleccionarlos como tanques de balance, ya que la función de éstos será únicamente absorber los volúmenes máximos o mínimos de aceite que se reciba para que en forma continua pueda efectuarse el bombeo del aceite. En los tanques de balance la entrada de los líquidos debe ser igual a la salida y cuando esto no sucede deberán tener la capacidad suficiente para absorber estas diferencias.

### **Tanques de balance cerrados**

Son generalmente recipientes cilíndricos horizontales de lámina, provistos en su interior de mamparas y rompeolas para evitar turbulencias y oleajes dentro de los depósitos. Cuentan además con controles de nivel, los que son accionados por flotadores que envían una señal eléctrica o neumática a las válvulas de descarga o retorno, así como a las motobombas que se tengan para enviar el aceite a donde se requiera.

Cuando sube el nivel dentro de estos tanques, el flotador manda la señal a una válvula que controla la descarga de los fluidos, abriéndola al mismo tiempo que la bomba comienza a trabajar. Si en un momento dado la entrada de fluido es mayor, la válvula podrá abrir totalmente, e inclusive mandará la señal a otra motobomba para sacar el producto en un momento dado, cuando la entrada del fluido sea exageradamente mayor y no se cuente con más motobombas, entonces se puede mandar el aceite que no alcance a bombearse con las motobombas a un tanque instalado para tal fin.

Están provistos de un flotador que manda la señal a la válvula de drene del tanque de balance, abriendo y cerrando cuando el colchón de agua depositada en su interior ha llegado a determinado nivel.

La salida de productos ligeros, que van al sistema de recuperación de vapores, está provista de una válvula reguladora de presión, la cual se encarga de controlar la presión necesaria para la operación de estos tanques de balance. Cuentan además con válvula de seguridad, cristales de nivel de aceite y de interfase y la instrumentación para accionar todas las válvulas que se requieran en su operación.

Estos tanques de balance cerrados pueden ser usados en sistemas de altas y bajas presiones, así como para manejar diferentes volúmenes de hidrocarburos, en consecuencia, los fabricantes nos presentan una gran variedad de rangos de capacidad.

### **Drenado de tanques**

Es muy importante tener presente el encauzamiento de los drenes de los tanques, ya que cuando no se toman medidas preventivas podemos originar afectaciones de terrenos o contaminaciones.

En ocasiones los drenes se hacen pasar por trampas construidas para tal fin, las cuales tienen en su interior muros y depósitos para que el aceite que llegara a salir manchando el agua de drenado de los tanques sea entrampado en estos dispositivos, y de ahí el aceite puede ser bombeado a los tanques. El agua salada puede ser enviada a una planta para su tratamiento y nuevamente reinyectarla al yacimiento.

## Apéndice 1

El petróleo crudo, al salir de los separadores contiene agua y es llevado a un tanque de almacenamiento para ser enviado a la Central de Almacenamiento y Bombeo, en donde el crudo es enviado a un tanque deshidratador en donde, a través de la aplicación de reactivos químicos, y de la residencia del crudo en el tanque, se le proporciona al crudo una calidad aproximada de:

$$\% \text{ Agua} \leq 0.5$$

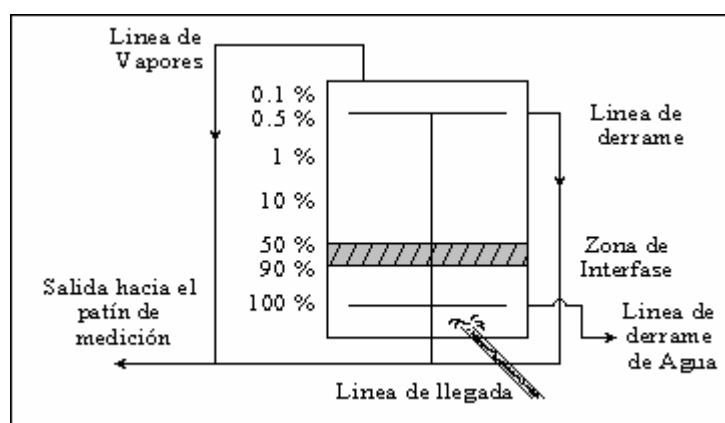
$$\text{Salinidad} \leq 30\text{lb}/1000 \text{ bl crudo}$$

Que son condiciones fijadas por las subsidiarias de PEP y PEMEX Refinación

En la etapa de deshidratación el crudo entra al tanque por la parte inferior desplazado por la presión de bombeo de las Baterías de Separación (de 4 a 8  $\text{kgf}/\text{cm}^2$ ), vea la **Figura A1.9**, que dependerá de los parámetros:

- Diámetro de línea
- Longitud
- Volumen de crudo a desplazar

Figura A1.9 Tanque deshidratador.



En los patines de medición es donde se cuantifica el volumen de crudo hacia diversos puntos de venta, en donde el Principal cliente de PEMEX Exploración y Producción (PEP) es PEMEX Refinación.



**LECTURAS RECOMENDADAS**

NO.	LECTURA	CAP.
1	<i>Addison, Ault.</i> October 2001. How to say how much: amounts and Stoichiometry. Journal of Chemical Education. Vol 78. No 10. pps 1347-1349.	I y II
2	<i>Byrd, S. and Hildreth, D.</i> October 2001. Learning the functional groups: Keys to success. Journal of Chemical Education. Vol 78. No 10. pps 1355-1357.	IV, V y VI
3	<i>Edward, J.</i> Janaury 1997. Gravity, sulphur content of U. S. crude slate holding steady. Oil and gas Journal, Vol 95. No 2. pps 46-58.	VII
4	<i>Fetter Pruneda, E. and Rivero Borrel, E.</i> Abril de 2004. Tesis: Determinación de la temperatura optima para realizar el proceso de desalado electroestático del crudo Maya. Asesor Garfias Vázquez, F. J. Facultad de Química, UNAM.	VII
5	<i>Firor, R. and Quimby, B.</i> February 2003. Determine Low-level sulphur hydrocarbon gases. Hydrocarbon Processing. pps 79-81.	VII
6	<i>Golombok, M.</i> February 2004. Steam hydrocarbon cracking and reforming. Journal of Chemical Education, Vol 81. No 2. pps 228-231.	VII
7	<i>Gorin, G.</i> Janaury 2003. Mole, mole per liter, and molar. Journal of Chemical Education. Vol 80. No 1. pps 103-104.	I y II
8	<i>Green, L.</i> May 1976. Chromatograph gives boiling point. Hydrocarbon Processing. pps 205-207.	VII
9	<i>Gutierrez Ruiz, M.</i> 1999. La investigación en México relacionada con el tema de los residuos peligrosos. Ingeniería y Ciencias Ambientales, No 45. pps 9-13.	VIII
10	<i>Heguy, D. and Nagl, G.</i> January 2003. Consider optimizad iron-redox process to remove sulfur. Hydrocarbon Processing. pps 53-57.	VIII
11	<a href="http://www.bakerhughes.com/bakerpetrolite/oilgas/paraffin.htm">http://www.bakerhughes.com/bakerpetrolite/oilgas/paraffin.htm</a> . Advanced chemical solutions from baker petrolite which present organic depositon from forming in oil and gas production systems and remove deposits which are already in place.	III, V y VII
12	<a href="http://tigger.uic.edu/~mansoons/asphaltene.Deposition.and.its.control_html">http://tigger.uic.edu/~mansoons/asphaltene.Deposition.and.its.control_html</a> . Asphaltene deposition and its control.	III, V y VII

## Apéndice 2

NO.	LECTURA	CAP.
13	<i>Jensen, William B.</i> The symbol for pH. Journal of Chemical Education. January 2004. Vol 81. No 1. pp 21.	II
14	<i>Kilian, M. and Wozny, G.</i> January 2003. Optimize your search for sulphur-recovery technology, Hydrocarbon Processing. pps 45-49.	VIII
15	<i>Marambio-Dennett, E. Izquierdo S., C. y Ruiz L. B.</i> Julio de 1992. Fuente de alcanos gaseosos para le enseñanza practica. Educación Química. UNAM, Facultad de Química. Vol 3. No 3. pps 214-220.	V
16	<i>Miquel, J. and Castells, F.</i> December 1993. Part I. Easy characterization of petroleum fractions. Hydrocarbon Processing. pps 101-105.	VII
17	<i>Miquel, J. and Castells, F.</i> December 1993. Part II. Easy characterization of petroleum fractions. Hydrocarbon Processing. pps 99-103.	VII
18	<i>Moran-Pineda. Castillo, S. y Bazan, G.</i> El gas natural: un combustible alternativo. Revista de vinculación especial SEP-ANUIES. Año 1. pps 26-27.	VII
19	<i>Nan Lin, Young.</i> February 1969. Wax problems in natural gas plants. Hydrocarbon Processing. pps 89-92.	VIII
20	<i>Saval, S. y Lesser, J. M.</i> Identificación de Hidrocarburos derramados al subsuelo y estudio de riesgo en una instalación industrial. Ingeniería y Ciencias Ambientales, No 45, 1999, pags 24-29.	VIII
21	<i>Singh, B. Miadonnye, A. and Puttagunta, V. R.</i> August 1993. Heavy oil viscosity range from one test. Hydrocarbon Processing. pps 157-162.	VII
22	<i>Tissot, Bernard.</i> Abril 1977. La Génesis del Petróleo. La recherche. No 77. pp 87-98.	V
23	<i>Uthe, R E.</i> October 2002. For mole problems, call Avogadro: 602-1023. Journal of Chemical Education. Vol 78. No 10. pp 1213.	I y II
24	<i>Visigalli, R. Simola, F. and Tarzia, T.</i> September 1993. Predic AGO quality. Hydrocarbon Processing. pps 47-51.	VII
25	<i>Watkins, R.</i> December 1969. How to design crude destilation. Hydrocarbon Processing. pps 93-106.	VII
26	<a href="http://www.elsevier.com/locate/ces">www.elsevier.com/locate/ces</a> Slamet Priyanto, G. Mansoori, Ali. and Suwono, Aryadi. Measurement of property relationships of nano-structure micelles and coacervates of Asphaltene in a pure solvent. Chemical Engineering Science 56 (2001). pps 6933–6939.	V

## **CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

### **CONCLUSIONES**

- Desarrollar una tesis sobre la Química de los Hidrocarburos representa un gran desafío debido a los conocimientos que se requieren y a la gran variedad de procesos donde se aplican estos.
- Por razones de tiempo y espacio, en esta tesis solo se ha propuesto un índice de temas de estudio ante la imposibilidad de abarcar de manera especializada cada uno de ellos.
- Esta tesis aporta un texto que mantiene la congruencia en el manejo correcto de la terminología utilizada, puesto que en este campo de conocimiento existe una carencia total de homogeneidad, mezclándose de una manera indiscriminada términos comunes, científicos y técnicos.
- Esta tesis contribuye dar un panorama general de la aplicación de conceptos químicos a dos áreas de gran impacto en la carrera de Ingeniería Petrolera, que son las de perforación, refinación y tratamiento de gas natural.
- Con este texto se pretenden ligar los conocimientos de la química con las aplicaciones específicas de los procesos de la Ingeniería Petrolera con el fin de coadyuvar a un mejor entendimiento, control y optimización de un proceso dado.
- Se ha puesto énfasis en diferenciar la Química del Petróleo, donde se aplican conocimientos químicos en el tratamiento del aceite crudo y del gas, de la Petroquímica, en donde la materia prima para estos procesos son las fracciones producto de la destilación del petróleo.
- En esta tesis se ejemplifica un caso de campo, que es el tratamiento de gas de la planta de PEMEX de Poza Rica, Veracruz.
- Este texto sirve como un libro de consulta accesible y rápido para los alumnos de la carrera de Ingeniería Petrolera.
- Por otra parte, la ingeniería petrolera, para el desarrollo de tecnología requiere un adecuado manejo de los conceptos químicos básicos, además de sus propiedades reológicas, tixotrópicas, etc.

**RECOMENDACIONES**

- Para una mejor comprensión y manejo de los conceptos mencionados, es necesario contar con un cuaderno de ejercicios que complemente la formación del alumno y la información aportada por el profesor.
- Se recomienda consultar muchos más textos especializados sobre cada uno de los temas de interés y, si es posible, compendiar la información actual existente y escribir, con un lenguaje adecuado y accesible, otros textos que complementen cada uno de los temas que se consideren relevantes.
- Es recomendable estudiar más casos de campo y recopilar dicha información en diagramas de flujo sencillos que permitan seguir los procesos utilizados.

## BIBLIOGRAFÍA

- |  | CAPITULO |
|--|----------|
| • Ander, P. y Sonnessa A. Principios de Química. Introducción a los conceptos teóricos. Editorial Limusa.  | I        |
| • Atkins, P. W. México 1991. Fisicoquímica. Editorial Addison-Wesley Iberoamericana. 3ª edición.   | III      |
| • Attmood, D. 1983. Surfactant systems. Champan and Hall.  | IV       |
| • Becker, P. 1972. Emulsion: Theory and Practice.  | IV       |
| • Bénitez Hernández, M. A. Apuntes de fluidos de perforación, Tema VI. UNAM, Fac. de Ingeniería.   | III      |
| • Bennett. Practical Emulsions. Chemical Publishing Co. Tomos I y II.  | IV       |
| • Castro Gonzáles, J. Rivas Penney. Durán de Bazúa, M del Carmen y Duran Moreno, A. Agosto de 2004. SO <sub>x</sub> . Eliminación de óxidos de azufre de corrientes gaseosas. UNAM Segunda edición. pps 27-69. | VIII     |
| • Chow Pangtay, Susana. México 2002. Petroquímica y sociedad. La ciencia para todos. SEP, FCE, Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología. Vol 39.   | VIII     |
| • Congreso Geológico. Asociación de Geólogos de México.  | VII      |
| • D. S. J. Jones. UK 1995. Elements of petroleum processing. ISBN0-471-95254-0, Other Wiley Editorial Offices.   | VII      |
| • Dean, J. y Lange. México 1998. Manual de Química. Tomos I-IV. Editorial McGraw-Hill.   | I        |
| • Fernández Flores, Rafael. México 1994. La química en la sociedad. UNAM, Facultad de Química. pps 146, 148-152.   | VIII     |
| • Garfias y Ayala, Francisco Javier y Díaz Gutiérrez, Luis. México 2003. Gasolinas oxigenadas. La experiencia mexicana. UNAM, IMP, FCE,  | VIII     |
| • Garritz, A. y Chamizo, J. A. México 1994. Química. Editorial Addison Wesley Iberoamerica. pps 106, 241.  | II y VII |
| • Gary, J. H. and Glenn E. USA 1994. Petroleum Refining, Technology and Economics. Marcel Dekker, Inc. 3 <sup>th</sup> edition.  | VII      |
| • Gasque-Silva, L. Julio de 1997. ¿Iónico o covalente? Educación Química.  | I        |

	<b>CAPITULO</b>
• Gennaro, R. A. USA 1990. Remington's Pharmaceutical Sciences. 18ª edición. Mack Publishing Co. Pps 1519-1543.	III
• Gruse, W. A. and Stevens, D. Barcelona 1969. Tecnología Química del Petróleo. Editorial Omega. Vol I y II.	VII
• Huheey, James E. México 1981. Química Inorgánica. Principios de estructura y reactividad. Harla. 2ª edición. pps 55-70.	IV y V
• Jean Miquel. Hernández Luna, Martín y Herce Vigil, J. L. México 1993. Bases para la preparación y empleo de catalizadores sólidos. UNAM.	VII
• Kern, Donald. México 1984. Procesos de transferencia de calor. Editorial CECSA. pps 16-18 y 772-777.	VII
• Levine, Ira N. Fisicoquímica. México 1981. Editorial McGraw-Hill. Pps 243-246, 578-602.	III
• Levin, Y. and Flores-Mena <sup>1</sup> , J. 2001. Surface tension of strong electrolytes. Europhys. Lett. pps. 187-192.	I
• McCain, J. USA 1990. The properties of petroleum fluids. Editorial Penn well books. Cap I.	VII
• McMurry, John. México 2001. Química Orgánica. International Thomson Editores. 5a. ed.	V y VI
• Mendoza Martínez, F. México, Octubre del 2004. Intercalación de hidrotalcitas con aniones no volátiles, caracterización y su uso como absorbedores de SO <sub>x</sub> en el proceso FCC. Director de Tesis: Dr López Salinas Esteban.	VII y VIII
• Moran, H. Carl F. y Pruttan. México 1975. Fundamentos de Fisicoquímica. Editorial Limusa. Cap 21.	III
• Munro, Lloyd A. España. Química e Ingeniería. Ediciones Urmo.	V
• PEMEX, CPG. Manuales de operación de las plantas de tratamiento de Gas. CO, Azufre, Criogenica y Licuables, y Girbotol.	VII
• PEMEX. 1998. Statistical yearbook. pps 5, 20, 25 y 35.	VII
• Pierre Withier. España 1971. El Petróleo: Refino y tratamiento químico. Editorial CEPESA, S. A. Vol I, Sección I, II y IV.	VII
• Proskuriakov, V. A. Dnabrin. 1984. Química del petróleo y gas. Editorial MIR. Caps I, II, 11-15.	VII

	<b>CAPITULO</b>
• Rusell, J. B. y Larena, A. Química General. Cap 2, 3, 12, 13, 24, 25 y 26. Ed Mc Graw Hill.	I, II, III, IV, V y VI
• Smart, L. y Moore, E. México 1995. Química del estado sólido. Una introducción. Addison-Wesley Iberoamerica.	I
• Tecnología moderna del petróleo. Editorial Reverté, S. A., Cap III y IV.	VII
• Thornton Morrison, R. y Neilson Boyd, Robert. 1998. Química Orgánica. Addison Wesley Iberoamérica. Editorial Pearson Educación. Cap 3, 5, 7, 11, 12, 13, 15, 17, 19, 21, 23, 24 y 28.	IV, VI y VI
• Valiente-Barderas, A. Abril de 1996. Historia de la destilación. Educación Química 7[2].	VII
• Wingrove, S. Alan y Caret, L. R. México 1999. Química Orgánica. Oxford University Press.	IV, V y VII
• <a href="http://www.oit.or.cr/mdtsanjo/sst/enciclopedia/tomo3/75.pdf">www.oit.or.cr/mdtsanjo/sst/enciclopedia/tomo3/75.pdf</a> Petróleo y Gas natural. Prospección, perforación y producción de petróleo.	VII
• <a href="http://www.oit.or.cr/mdtsanjo/sst/enciclopedia/tomo3/78.pdf">www.oit.or.cr/mdtsanjo/sst/enciclopedia/tomo3/78.pdf</a> Petróleo y Gas natural. Proceso de Refino del petróleo.	VII
• <a href="http://www.elsevier.com/locate/cep">www.elsevier.com/locate/cep</a> Continuous thermodynamics of petroleum fluids fractions. G.R. Vakili-Nezhaad, H. Modarress, G.A. Mansoori. Chemical Engineering and Processing 40 (2001) 431–435.	VII
• <a href="http://www.elsevier.com/locate/jpetscieng">www.elsevier.com/locate/jpetscieng</a> Asphaltene flocculation and collapse from petroleum fluids. Valter Antonio M. Branco, G. Ali Mansoori, Luiza Cristina De Almeida Xavier, Sang J. Park, Hussain Manafi. Journal of Petroleum Science and Engineering.	VII