

Determinación del azufre activo en destilados del petróleo.

Quím. Ind. CESAR PAPA BLANCO

ANCAP - Montevideo, Uruguay

Trabajo presentado ante las Cuartas Sesiones Químicas Rioplatenses efectuadas en Montevideo en abril de 1957.

El azufre llamado activo, constituido por el azufre elemental y el combinado a los disulfuros formando polisulfuros, que suele aparecer en destilados del petróleo y en el petróleo crudo mismo, como consecuencia de la oxidación del ácido sulfhídrico o bien de resultados de un tratamiento "Doctor" defectuoso, es indeseable por más de un concepto y su determinación ofrece por consiguiente sumo interés. Es así que han sido propuestos varios métodos para tal determinación, algunos de los cuales se describen a continuación en una reseña no exhaustiva, acompañándose en cada caso de un juicio sobre los inconvenientes de que adolecen en su aplicación a la determinación rápida y suficientemente precisa de azufre activo en destilados del petróleo, ya que éstas son las características del método propuesto en el presente trabajo, a juicio del autor.

El método más difundido es el denominado corrientemente "reacción butil mercaptan", que consiste en invertir la conocida "reacción Doctor", para detectar la presencia de azufre activo. G. D. Lowry Jr. estima que hay una relación cuantitativa entre el contenido de azufre activo y el tiempo que tarda en aparecer el color amarillado. Pero en opinión del presente autor se trata de una reacción cualitativa que puede dar solamente una idea del contenido de azufre activo. Si se separa el sulfuro de plomo luego de precipitar, el azufre contenido en este compuesto será igual al azufre activo que contenía la muestra inicial (1). Con esta variante, el método es realmente cuantitativo, pero requiere mucho tiempo su ejecución.

Otro método empleado es el de titulación potenciométrica, como por ejemplo

el método UOPG-165-43 de titulación potenciométrica de azufre elemental en gas líquido, exacto y preciso, pero que requiere equipo especial y consume mucho tiempo.

El método UOP R-9 de titulación con indicador coloreado es también poco práctico debido a la serie de extracciones y decantaciones necesarias, con la consiguiente exigencia de tiempo y manipulación cuidadosa si se desea llegar a resultados exactos.

Otra serie de métodos emanan de la propiedad del mercurio metálico de combinarse con el azufre elemental disuelto en hidrocarburos, al ser agitados juntos prolongadamente. La dosificación del azufre elemental puede completarse mediante determinaciones de azufre a la lámpara antes y después de ese tratamiento (método UOP A-119), o bien separando y oxidando el sulfuro de mercurio a sulfato, y determinando éste gravimétricamente (2). Como se ve, también éstos son métodos engorrosos, inconvenientes para determinaciones de rutina. Además, el primero no se adapta a la determinación de pequeñas cantidades de azufre elemental en presencia de cantidades muy superiores de otras formas de azufre, como es el caso corriente.

Un método colorimétrico es el de Bartlett y Skoog (3), basado en la reacción del azufre elemental con el cianuro de sodio, para formar tiocianato, que luego se combina con el cloruro férrico. Parece un método conveniente para determinaciones de rutina. Tal vez sea objetable solamente el uso de un reactivo muy tóxico y poco estable.

Finalmente anotaremos la existencia de métodos polarográficos (4, 5, 6) y de

absorción ultravioleta (7), que requieren equipo muy especial y cuidadoso manejo, aparte de que no están libres de interferencias.

Pasando revista a los métodos brevemente expuestos, se hace evidente que no hay ninguno, aparte tal vez del de Bartlett y Skoog, que sea a la vez rápido, de fácil ejecución y suficientemente preciso como para emplearse en determinaciones de rutina de azufre activo en destilados del petróleo. El que proponemos a continuación reúne las cualidades de rapidez y facilidad en más alto grado que cualquiera de los descritos, y la precisión alcanzable es igual o mayor que para ellos, en nuestra opinión. La única incompatibilidad hallada en destilados provenientes de la actividad normal de una refinería (excluidos los productos crackeados, en los que no hemos tenido ocasión de ensayar el método enunciado debe eliminarse previamente, en caso de verificarse su presencia por agitación con solución de cloruro de cadmio al 10% acidificado con 1% de ácido clorhídrico concentrado. Si se trata de gas licuado, el hidrógeno sulfurado se elimina al evaporar la muestra a sequedad.

La extrema simplicidad y rapidez del método, la buena reproducibilidad de los resultados, la gran sensibilidad de la reacción y la fácil adaptación, tanto al trabajo de rutina (con colorímetro NPA o con comparadores hechos de soluciones coloreadas estables) como al trabajo de relativa precisión (mediante el uso de espectrofotómetro o de colorímetro fotoeléctrico), hacen de éste el método ideal para la dosificación del azufre activo en destilados del petróleo, aunque falta aún verificar la ausencia de interferencias en productos crackeados o sometidos al tratamiento "Doctor".

REACTIVOS.

SOLUCION A. — Solución de n-butyl mercaptan en benceno puro, aprox. 0.02 M. A un litro de benceno puro se agrega 2 ml. de butyl mercaptan puro. Se mantiene en frascos de color caramelo bien tapados, y fuera del alcance de la luz solar directa.

SOLUCION B. — Solución alcalina de acetato de plomo en alcohol. A un litro de alcohol de 96° se agrega 5 gr. de acetato de sodio trihidratado, 0.4 ml. de

ácido acético glacial y 5 gr. de acetato de plomo pulverizado, y se agita todo hasta disolución. Puede filtrarse a las 24 horas, aunque el residuo insoluble es muy pesado y se deposita totalmente en el fondo.

PROCEDIMIENTO.

En un recipiente (que puede ser el tubo colorimétrico, por comodidad y economía y además por evitarse evaporación e hidratación durante el trasiego) se pone 1 volumen de muestra, libre de H₂S, 1 volumen de solución A y un volumen de B, en ese orden, y se mezcla rápidamente. Al mismo tiempo se prepara un ensayo en blanco empleando un solvente análogo al de la muestra, pero libre de azufre elemental, en un tubo idéntico, con los mismos reactivos, aunque en trabajo de rutina es fácil hallar el modo de eludir el ensayo en blanco sin gran error. Si en este punto se separan dos fases líquidas, probablemente tenga agua la muestra (deshidratarla en ese caso) o el material de vidrio (que debe estar perfectamente seco), o los reactivos (colocarlos en frascos secos, y mantenerlos siempre bien tapados). A los 5 minutos ya puede observarse el color desarrollado, por haberse estabilizado. Aunque en general el color es estable hasta 20 o más minutos después de agregar la solución B, puede aparecer una débil opalescencia ya a los 10 minutos en la solución del problema o en el blanco, y, si no se efectuó previamente la colorimetría, es preciso recomenzar y acortar el lapso entre la mezcla y la observación.

Cuando se ha de efectuar una serie de determinaciones simultáneamente, conviene poner primeramente en todos los tubos las muestras (en uno, el ensayo en blanco), luego la solución A, y finalmente la solución B, agitando cada tubo inmediatamente de adicionar esta última solución y antes de pasar al próximo tubo. En ese momento comienza la reacción, de modo que conviene agregar la solución B a todos los tubos dentro de un intervalo de tiempo lo menor posible, a fin de hacer las colorimetrías al cabo de un mismo tiempo de reacción, aproximadamente, en todos los casos.

La elección del líquido a usarse para el ensayo en blanco es importante. Lógicamente, se usará un destilado del mismo tipo y color que el problema, pero libre de azufre activo. Si se emplea ben-

ceno, éste debe ser puro, pues el comercial no sólo suele contener azufre elemental en cantidad notable, sino, lo que es más importante, contiene impurezas que en las condiciones de la reacción dan lugar al desarrollo gradual de un color amarillo intenso, que no se llega a estabilizar en ningún momento. Aún empleando la misma cantidad de benceno impuro en el ensayo en blanco y en los demás, y haciendo la colorimetría luego de idéntico tiempo de reacción, se pierde mucho en la precisión de los resultados, de modo que es importante que el benceno sea puro. Lo mismo puede decirse del benceno empleado para preparar la solución A.

CARACTERÍSTICAS COLORIMÉTRICAS.

El estudio del espectro de absorción del compuesto desarrollado en la reacción y del desarrollado en el ensayo en blanco con benceno puro y reactivos A y B, muestra que, mientras aquél tiene una densidad óptica que decrece más o menos gradualmente del violeta al rojo, el ensayo en blanco exhibe en el violeta una fuerte absorción, que disminuye rápidamente y es muy pequeña ya en el verde e insignificante en el rojo (fig. 1).

Como no hay, dentro de la zona estudiada, máximos de absorción, que motiven puntos especialmente indicados para la

colorimetría, puede decirse que conviene emplear luz de longitud de onda comprendida entre 480 y 800 m μ (colores entre verde y rojo), siendo convenientes las

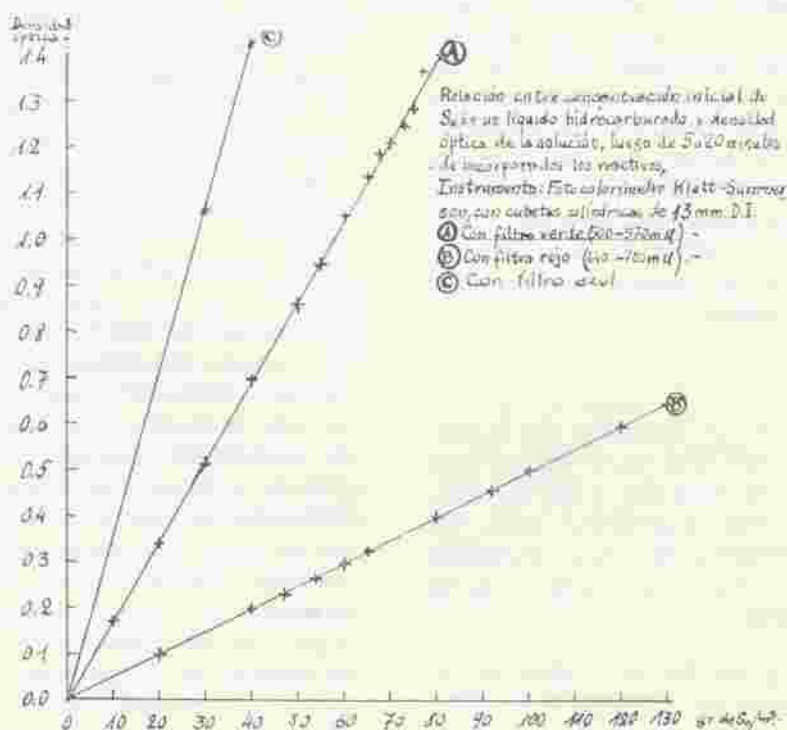
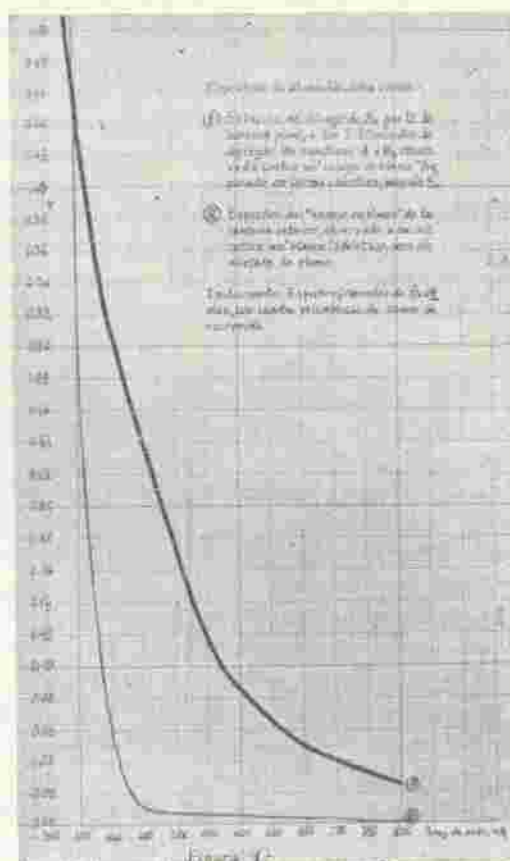


Figura 2-

longitudes de onda más cortas para soluciones muy diluidas de azufre, y las más largas para soluciones más concentradas (sin perjuicio de diluir éstas últimas en caso necesario, para que la densidad óptica no sea demasiado elevada), a fin de alcanzar el máximo de precisión en cada caso. El color amarillo del ensayo en blanco se debe a la mercáptida de plomo, y el color pardo desarrollado en presencia de azufre elemental probablemente se deba a un compuesto molecular formado por la adición del azufre a la mercáptida, por intermedio del átomo de plomo.

La solución final, observada en el colorímetro Klett-Summerson con filtros verde y rojo, sigue perfectamente la ley de Lambert-Beer, por lo menos con muestras de hasta 130 gr de azufre elemental por metro cúbico (fig. 2). Esta característica facilita el trabajo con fotocolorímetros o espectrofotómetros, ya que puede prescindirse de curvas de calibración, para emplear simplemente factores a multiplicar por la densidad óptica, los que pueden obtenerse mucho más fácilmente que las curvas citadas. Por ejemplo, en un colorímetro Klett-Summerson, con células cilíndricas de 11 mm. de recorrido, y con filtro verde (500-570 m μ), la densi-

dad óptica debe multiplicarse por 58 para obtener la concentración de azufre activo en gramos por metro cúbico de muestra (no de solución final).

AGRADECIMIENTOS.

El presente trabajo fue efectuado en el Laboratorio del Departamento de Combustibles de ANCAP, donde desempeña tareas el autor. Por ello agradece a la Administración y a los Jefes de dicho Laboratorio, así como al Dr. Fivaller Bassagoda Riva por la determinación de los espectros de absorción en el espectrofotómetro de Beckman.

LITERATURA CITADA

- 1) **Wendt y Diggs:** Bur. of Mines Tech. Paper, **16**, 1114, (1924).
- 2) **Ormandy y Craven:** J. Inst. Petroleum Tech., **9**, 135 (1923).
- 3) **Bartlett y Skoog:** Anal. Chem., **26**, 1002 (1954).
- 4) **M. E. Hall:** Anal. Chem., **25**, 556 (1953).
- 5) **Ecleston, Morrison y Smith:** Anal. Chem., **24**, 1745 (1952).
- 6) **H. V. Druzhel:** Anal. Chem. Acta; **15**, 394 (1956).
- 7) **Heatley y Page:** Anal. Chem., **24**, 1854 (1952).

