

2 ej.
76

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO



FACULTAD DE QUIMICA

**“ PROYECTO DE UNA PLANTA PILOTO PARA LA
OBTENCION DE LINGNOSULFONATO DE SODIO ”**

**TESIS MANCOMUNADA
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A N :**

**ISRAEL ROJAS TORRES
LUIS ENRIQUE FLORES FLORES**



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INTRODUCCION

5

I.- GENERALIDADES SOBRE LA LIGNINA

1.1	Definición	6
1.2	Función de la lignina en la estructura de la Planta	6
1.3	Fuentes Primarias de lignina	6
1.4	Composición y estructura de la lignina	7
1.5	Clasificación de ligninas	12
1.6	Propiedades Físicas de la lignina	13
1.7	Reacciones de la lignina	16

II.- METODOS DE OBTENCION DE LIGNINA

2.1	Método a Nivel Laboratorio	18
2.2	Métodos Industriales	18
2.2.1	Ligninas del Proceso al Sulfito	19
2.2.2	Ligninas Alcalinas	19
2.3	Aplicación de los Lignosulfonatos en base a sus propiedades físicas.	20
2.4	Aplicación de los Lignosulfonatos en base a sus propiedades químicas.	23

III.- SULFONACION DE LA LIGNINA

3.1	Introducción	24
3.2	Investigaciones recientes sobre la sulfonación de la lignina.	24
3.3	Aspectos Teóricos de la Sulfonación de la lignina.	29
3.4	Métodos comerciales más usuales en la sulfonación de la lignina.	34

IV.- ANALISIS TECNICO DEL METODO SELECCIONADO PARA LA OBTENCION DE LIGNOSULFONATO DE SODIO

4.1	Método Propuesto para la obtención de Lignosulfonato de Sodio.	39
-----	--	----

4.2	Descripción del método propuesto para obtención de Lignosulfato de Sodio.	43
4.3	Aspectos de seguridad Industrial de reactivos y productos.	45
4.4	Balance de Materia del Proceso.	49
4.5	Diagramas de Bloques y de Flujo del proceso.	52

V.- CALCULO Y DIMENSIONAMIENTO DEL EQUIPO PRINCIPAL

5.1	Dimensionamiento del Reactor Sulfonador.	56
5.2	Dimensionamiento del Secador por Aspersion.	62
5.3	Dimensionamiento del Filtro Rotatorio.	67
5.4	Dimensionamiento del Tanque de Purificación de lignina.	69
5.5	Dimensionamiento del Tanque de Disolución de Sulfito de Sodio.	73
5.6	Dimensionamiento del Tanque de Almacenamiento producto de Reacción.	76
5.7	Dimensionamiento del Tanque de Almacenamiento de Agua.	79

VI.- EVALUACION ECONOMICA

6.1	Detalle de la Evaluación del Costo del Equipo.	80
6.2	Cálculo de la Inversión Total de la Planta.	82
6.3	Estimación del Costo Total del Producto.	83

VII.-CONCLUSIONES

85

VIII.-BIBLIOGRAFIA

86

INTRODUCCION

El objeto del presente trabajo de investigación consiste en estudiar la posibilidad de obtener lignosulfonato de sodio, a partir de lignina precipitada del licor negro del proceso de fabricación de pulpa celulósica Kraft o al sulfato que proviene de la Compañía Papelera de Atenuique Jalisco.

Estudios realizados en el Instituto Mexicano del Petróleo demuestran que existe un proceso para la sulfonación de lignina Kraft, altamente eficiente que permite obtener productos que pueden ser empleados como emulsificantes en lodos de perforación de pozos petroleros, y en la fabricación de productos para tratamiento de aguas entre otros.

En base a estos antecedentes se propuso el dimensionamiento del equipo para la instalación de una planta piloto y que servirá para evaluar técnica y económicamente los resultados producto de investigaciones efectuadas con anterioridad.

En nuestro país a pesar de utilizar lignosulfonato en grandes cantidades, principalmente en la industria petrolera, a la fecha no se cuenta con una producción confiable de este producto.

De estadísticas recientes proporcionadas por el Instituto Mexicano de Comercio Exterior se tiene conocimiento que la mayor parte de los lignosulfonatos empleados en la industria provienen de países como Estados Unidos, Canadá, Noruega, Suecia, España y Alemania y su monto es del orden de 16,000 toneladas anuales.

Finalmente debido a la grave crisis económica por la que atraviesa el país, se espera que este estudio contribuya a minimizar la fuga de divisas al exterior por concepto de importación de este producto, que es esencial en el desarrollo económico nacional.

I.- GENERALIDADES SOBRE LA LIGNINA

1.1 DEFINICION

La lignina es el material que hace a las plantas "leñosas" el nombre proviene del latín "lignum" que significa leñoso.

La mayoría pero no todas las plantas contienen lignina. La lignina en plantas lignificadas puede también diferir en una mayor o menor distribución y tipo entre partes de la misma planta, tales como ramas, hojas, tallos, troncos y raíces así como en plantas de distinta especie.

1.2 FUNCION DE LA LIGNINA EN LA ESTRUCTURA DE LA PLANTA

Las plantas terrestres en general están sujetas a bastantes esfuerzos mecánicos tales como la lluvia, la nieve y el viento, de los cuales las plantas acuáticas están protegidas, no sucede lo mismo con las plantas terrestres mismas que, para contrarrestar estos esfuerzos, se refuerzan con una sustancia llamada lignina que actúa como un "cemento" amorfo de color claro, esta sustancia llena las aberturas que existen entre las fibras delgadas y largas del polisacrido en las paredes celulares y las mantiene juntas.

El papel de la lignina en la cementación de las plantas es sólo comparable en este campo con la fuerza que proporciona la resina poliéster en la fibra de vidrio que se ocupa en la fabricación de carrocerías para automóviles, aviones, barcos etc.

Casi todas las plantas leñosas desarrollan dos clases de tejidos lignificantes:

- a) Tejidos Conductores.- forman un sistema comparado con el de plomería doméstica, que en el árbol transporta la Savia de un lugar a otro.
- b) Tejidos Soportadores.- Mantienen a la planta erguida y pega los tubillos unos con otros.

1.3 FUENTES PRIMARIAS DE LIGNINA

En la industria papelera un factor primordial para obtener un buen producto, consiste en separar en la mayor medida de lo posible,

la lignina que acompaña a las fibras celulósicas que se ocupan para fabricar el papel.

Cuando existe demasiada lignina en las fibras de la celulosa, - éstas no llegan a unirse bien, el papel resultante es muy débil y parece estar mojado, además tiende a volverse descolorido debido a los cambios químicos producidos por la luz sobre la lignina.

Por esta razón en la obtención de la pulpa celulósica, es preferible disolver a la lignina mediante un cocimiento de la madera con soluciones químicas, obteniendo de esta manera, grandes cantidades de lignina en los efluentes comúnmente conocidos como licores negros.

La mayor parte de la lignina en la madera, se encuentra en la - sustancia incrustante que esta entre las fibras y paredes celulares - en la sección conocida como "Media Lamella".

El contenido de Lignina varía según la especie de árbol y de -- acuerdo con otros factores, de esta manera se tiene por ejemplo que - la madera de verano tiene más lignina que la de primavera, las células radiales contienen más lignina que el tejido de la madera, el corazón de la madera o duramen, contiene más lignina que la albura, los árboles maduros tienen más lignina que los árboles jóvenes.

Las maderas de coníferas (maderas suaves), suelen contener más lignina (28%), que las maderas de los árboles de hojas caedizas (maderas duras), que en promedio contienen un 24%.

Las ligninas de los procesos de obtención de pulpas celulósicas en México, en su mayoría provienen de maderas blandas y para muchas compañías papeleras el no contar con una tecnología que permita recuperar la lignina disuelta en el licor negro, representa un verdadero problema puesto que al tirar estos efluentes a los ríos ocasionan un severo daño al ecosistema y por otra parte suben sus costos de producción en la elaboración de papel.

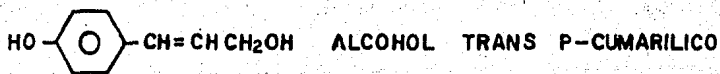
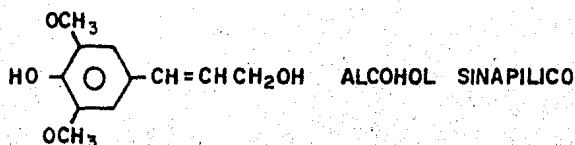
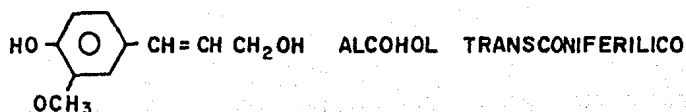
1.4 COMPOSICION Y ESTRUCTURA DE LA LIGNINA

De las diversas investigaciones realizadas en este campo, se - puede establecer que la lignina es un polímero natural cuyas unidades estructurales se derivan del fenil-propano, un anillo de 6 átomos de carbono unido a una cadena lineal de 3 átomos de carbono.

Esas unidades están interconectadas en una gran variedad de formas, por enlaces carbono-carbono o por enlaces carbono-oxígeno-carbono (éteres), originando una estructura tridimensional complicada, a esta estructura se encuentran unidos también en el anillo aromático, Grupos (CH₃O), llamados metoxilos, algunos de ellos son desplazados por el -azufre, durante el proceso de la pulpa Kraft, generando olores característicos propios de los mercaptanos.

Cuanto mayor es el crecimiento y desarrollo de la planta, mayor es el contenido de metoxilos.

Los tres precursores primarios para la formación de la lignina son:

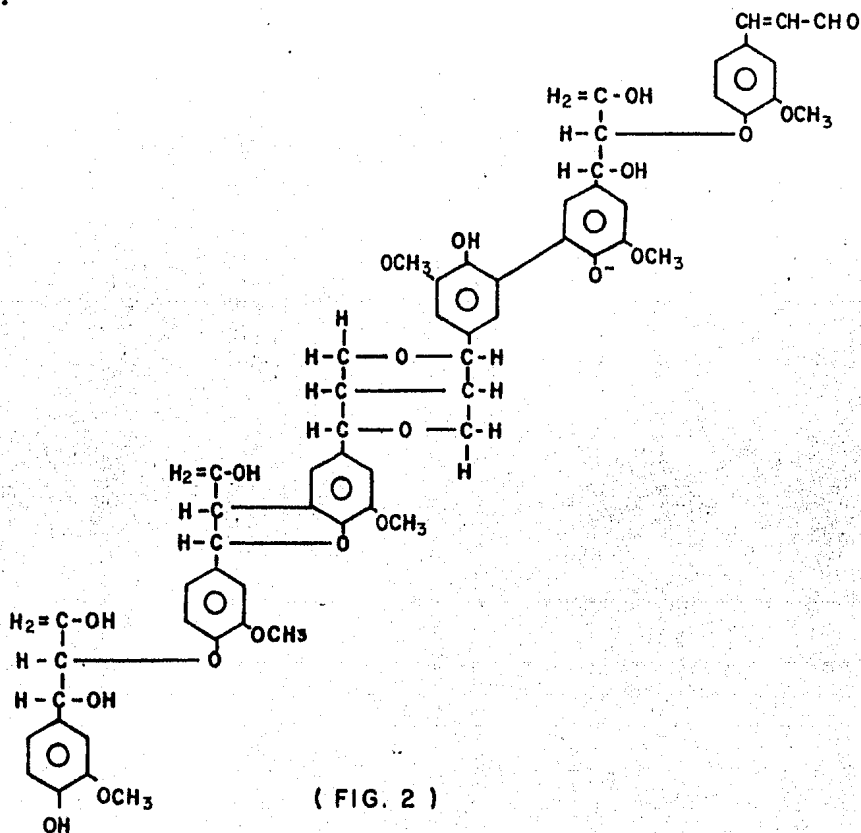


(FIG. 1)

La fórmula desarrollada para la lignina de maderas blandas, fue desarrollada por Adler (15) y colaboradores e indica únicamente la posible naturaleza de la lignina., Fig. 2

En esta estructura, se hace mención de que las unidades principales de fenil propano están metoxiladas, teniendo como unión entre ellas, enlaces dialquil-éter, alquil-aril-éter y carbono-carbono. No se menciona algún orden para este tipo de Secuencia en los enlaces.

Las investigaciones indican que, para el caso de maderas duras, uno de cada 2 nucleos de guayacil deberán estar reemplazados por un núcleo de la unidad monomérica de 3,5-Dimetoxi, 4-Hidroxi-fenil propano.



también se han propuesto otras estructuras, entre las que sobresale la de Freudenberg, cuyo estudio formuló las unidades estructurales de la lignina, demostrando el tipo de enlace.

En la siguiente figura se representa la unidad monomérica propuesta para maderas blandas.

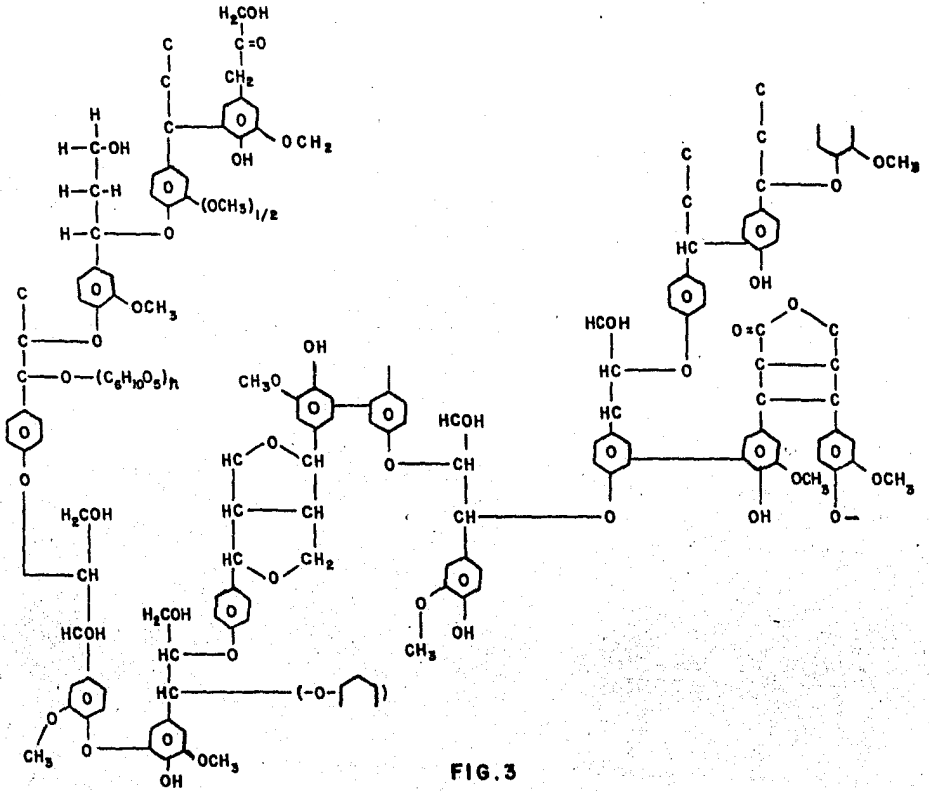


FIG. 3

Pero en realidad la estructura de la lignina se representa como una estructura esférica, formando un esqueleto tridimensional, sobre el cual ciertos carbohidratos están unidos.

Esta unión se rompe en el proceso de la Sulfonación, que se utiliza para aislar la lignina de la celulosa y que se describe más adelante.

En la figura (4), se presenta la estructura de una Macromolécula de la Lignina.

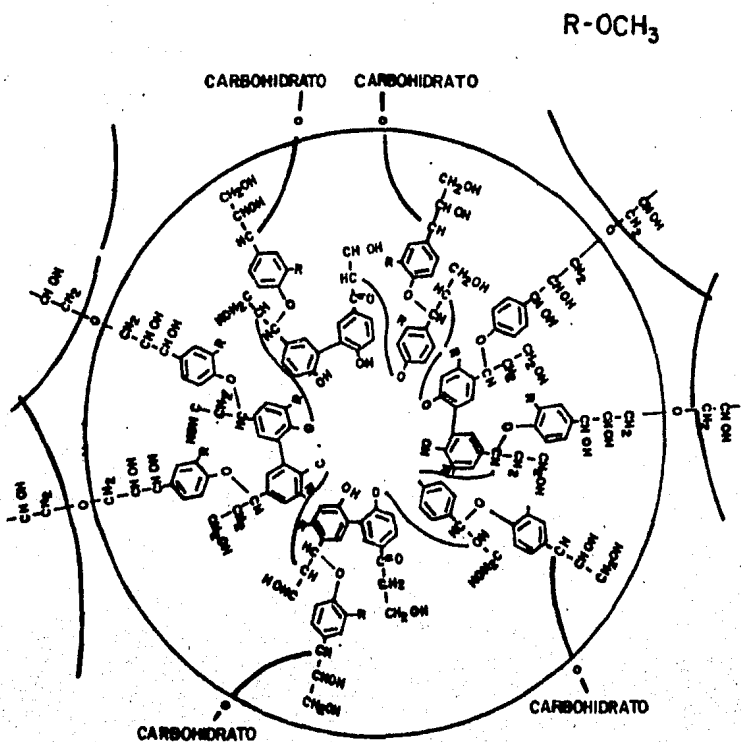


FIG.(4)
ESTRUCTURA DE UNA MACROMOLECULA
DE LA LIGNINA

1.5 CLASIFICACION DE LIGNINAS

La clasificación de las ligninas para fines de estudio puede dividirse en:

- Ligninas de maderas suaves (gimnospermas)
- Ligninas de maderas duras (angiospermas y dicotiledoneas),
- Ligninas de herbáceas y plantas anuales también se incluyen - plantas como bambú y palma.

Las ligninas de maderas suaves o de coníferas se derivan del monómero guayacil propano: 4 Hidroxi, 3 Metoxi, fenil propano. Fig. 5

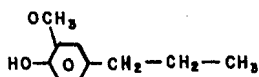


FIG. 5

Las ligninas de coníferas son muy homogéneas, las diferencias en estructura y propiedades de ligninas aisladas de distintas especies por procedimientos similares son muy pequeñas, es por ello el grupo de ligninas más estudiado y corresponde también al tipo de ligninas que se obtienen de los procesos Kraft y al Sulfito en las compañías papeleras en México.

Las ligninas de maderas duras, además de los polímeros cuyo monómero es el guayacil propano, contienen polímeros derivados del 3,5 dimetoxi, 4 hidroxifenil propano. Fig. 6

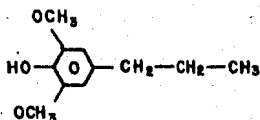


FIG. 6

Las ligninas de angiospermas monocotiledóneas contienen polímeros con unidades monoméricas de 4, hidroxifenil propano además de los dos grupos fundamentales mencionados para las ligninas que provienen de maderas suaves y duras, Fig. 7

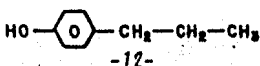


FIG. 7

1.6 PROPIEDADES FISICAS DE LA LIGNINA

GRAVEDAD ESPECIFICA.-

Bogomolov (10), en un estudio realizado encontró una gravedad específica de 1.255

Por otra parte, de acuerdo a Mc Carthey (57) y Colaboradores, el volumen de Lignosulfonato de Sodio no sujeto a diálisis a 25°C fue de 0.61 cm³/g.

VISCOSIDAD.-

Lawson (35) y Doughty, usando un viscosímetro Cannon - Lanske -- Otswald, determinaron la viscosidad específica de soluciones de tío-lignina aislada a partir de licor negro del proceso Kraft, de una forma oxidada de ésta y de 4 fracciones obtenidas por fraccionamiento de solventes.

El efecto que ejerce el número de valencia del catión sobre las propiedades químicas coloidales en soluciones de lignosulfonatos, fue determinada por Sapotnitskii (50). La viscosidad relativa en micropoles para soluciones al 20% en peso de lignosulfonato a una temperatura de 20°C, se reporta en los siguientes resultados.

1.92	Para ácido lignosulfónico libre
1.95	Para Na ⁺ Lignosulfonato de
1.92	Para K ⁺ " "
1.97	Para NH ₄ ⁺ " "
2.58	Para Ca ⁺⁺ " "
2.52	Para Zn ⁺⁺ " "
2.55	Para Fe ⁺⁺ " "
2.50	Para Ni ⁺⁺ " "
3.55	Para Al ⁺⁺⁺ " "

SOLUBILIDAD.-

En un estudio detallado efectuado por Schuarch (11) sobre la solubilidad de la lignina cruda, este encontró que la capacidad de los solventes para disolver la lignina, aumentaba al incrementar la capacidad en la formación de puentes de hidrógeno.

Así las fracciones de lignina con menor peso molecular fueron solubilizadas con fracciones de mayor peso molecular los solventes más adecuados fueron la Dimetil formamida y una mezcla al 50% de Acetona-Etanol.

RAYOS X

Estos estudios resaltan el concepto de Freudenberg (32), que define a la lignina como una molécula de cadena lineal cruzada tridimensionalmente.

INDICE DE REFRACCIÓN

De acuerdo a la fórmula de Freudenberg (21), Brauns (19) encontró un valor de 1.623 para la lignina como se explica a continuación, de acuerdo a la siguiente ecuación para la figura 8.

$$n - 1 = \frac{k}{m/dA} - 1$$

$$K = 5.07$$

m = peso molecular

d = densidad

A = volúmen total de los átomos o grupos de átomos en la molécula

<u>Átomo o grupos de átomos</u>	<u>Número de ellos en la molécula</u>	<u>Factor A</u>
⊙	4 x	6.240 = 24.960
CH ₃	8 x	1.697 = 13.576
C=O	1 x	1.426 = 1.426
C	7 x	0.821 = 5.747
H	18 x	0.292 = 5.256
O (OH)	5 x	0.475 = 2.375
O (éter)	7 x	0.518 = 3.626
C (junto al anillo en C ₆)	6 x	0.081 = 0.486
O (junto al anillo en C ₆)	8 x	0.129 = 1.032
Átomos		= 58.484

P.M. = 730.73 $C_{40}H_{42}O_{13}$

$d = 1.370$

$n-1 = 0.623$, por lo tanto $n=1.623$

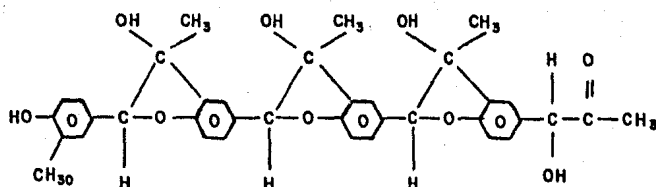


FIG. 8

ABSORCION EN ULTRAVIOLETA

Para la lignina soluble de madera suave, se observó un máximo de absorción de 280nm y de 278.3 nm para la lignina de madera dura.

PESO MOLECULAR

De acuerdo a Bjorkman (2), el peso molecular de lignina de madera ordinaria, empleando un método centrifugo, es del orden de -- 11,000 que corresponde a un grado de polimerización de 60, basado en un peso molecular promedio de 185 para la estructura del fenil propano.

Los pesos moleculares reportados por Brauns en pinoabeto, ligninas alcoholicas y acidas de pinoabeto y en lignina alcalina, empleando metodos de presión osmótica, fusión y ultracentrifugación, varían y sus valores oscilan entre 1000 y 12,000. Sin embargo para el caso de ligninas sulfonadas el peso molecular varia de 300 a 140,000.

1.7 REACCIONES DE LA LIGNINA

Dentro del amplio rango de reacciones de la lignina, algunas de estas involucran los grupos funcionales presentes en la misma, sin interferir el tamaño molecular, otras en cambio modifican el tipo de estructura y tamaño de la molécula.

A).- REACCION DE SULFONACION. (Se tratará en el siguiente capítulo).

B).- REACCION DE OXIDACION

En este tipo de reacción, la lignina puede verse afectada en forma distinta dependiendo del tipo de agente oxidante y de las condiciones de reacción, sin embargo existe un tipo de reacción de oxidación - que predomina, esta reacción ocurre al tratar la lignina con un alcali y algún otro agente de ligninas aisladas, dando como producto, una mezcla de compuestos fenólicos mesoméricos. (fig. 9)

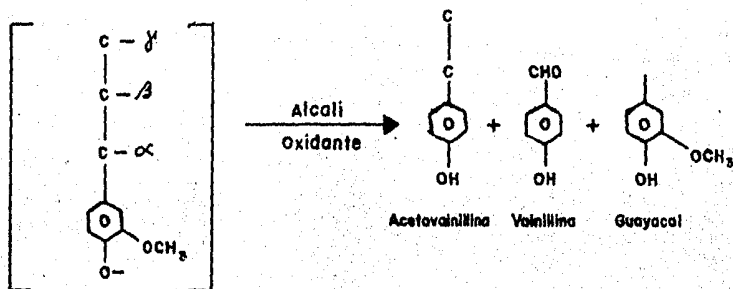


FIG. 9

Polímero - - - - ► monómero.

Orden de Ruptura: $C_{\beta} - C_{\alpha} > C_{\beta} - C_{\gamma} > C_{\alpha} - \text{Núcleo de Guayacil}$

c) *Hidrólisis*

El hecho de que la lignina sea resistente a la hidrólisis producida por ácidos fuertes diluidos, sirve como una base para la determinación de la lignina, ya que los componentes carbohidratados de la misma se hidrolizan fácilmente y se vuelven solubles en agua.

Sin embargo, a elevadas temperaturas se presentan grandes cambios en la estructura de la lignina, de tal forma que se puede producir: ácido fórmico, metanol, ácido acético, acetona, vainillina, y otros productos, llegando a condensarse una parte de la lignina, debido a la desmetilación del grupo metoxilo con desprendimientos de grupos hidroxilos fenólicos libres.

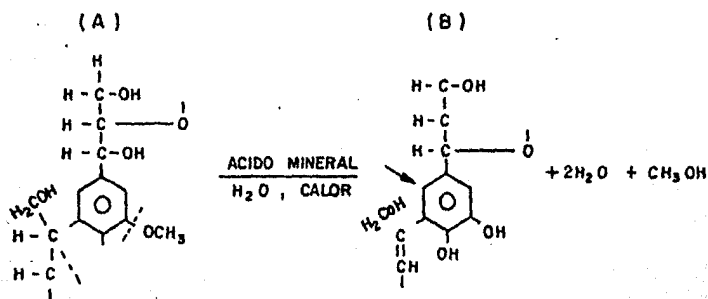


FIG. 10

La flecha marcada en el producto (B) señala un punto de activación para que reaccione con otros polimeros, es por lo tanto otro lugar de condensación.

De esta manera un polimero lineal llega a ramificarse y un polimero ramificado puede aumentar sus ramas de polimeros.

II.- METODOS DE OBTENCION DE LIGNINA

2.1 METODO A NIVEL LABORATORIO.

El método más enérgico para separar la lignina, consiste en someter a la muestra de madera a una extracción con agua fría y después con éter, enseguida se efectúa una extracción exhaustiva con etanol y finalmente se precipita en éter la lignina soluble en etanol.

Björkman empleó otro método en mayor proporción, utilizando un molino de bolas vibracional, trata las partículas secas de harina de madera y las reduce de tamaño en presencia de un solvente orgánico que evita el hinchamiento de estas partículas (dioxano húmedo), la lignina disuelta se purifica por precipitación con acetona-etanol. La técnica produce un rendimiento del 50%, este valor concuerda con los valores estimados de protolignina (lignina primaria).

Anteriormente se utilizaba H_2SO_4 y HCl para disolver carbohidratos en la madera y dejar libre de esta manera, a la lignina como un residuo negro.

Estos métodos de Klason (41) y Willstatter (49) respectivamente - aún son empleados para obtener una aproximación descrita del contenido de lignina en madera y pulpa celulósica. Sin embargo debido a lo drástico de las condiciones, se origina una condensación (pérdida de agua), y una reducción severa en la reactividad de la lignina.

2.2 METODOS INDUSTRIALES

Las ligninas comerciales son subproductos de la Industria de la celulosa, la fuente más grande de lignina como se mencionó anteriormente, es la industria papelera.

Los procesos de tratamiento de la pulpa celulósica, generan licores gastados, llamados licores negros que contienen ligninas alcalinas también llamadas ligninas Kraft o al sulfato.

La hidrólisis de la madera es otra fuente de lignina, este método no es común en nuestro país, pero en países como Rusia es una fuente creciente de materia prima.

Asimismo, se tiene otra fuente muy importante de la que se obtiene lignina, esta fuente la constituyen los licores gastados del proceso al sulfito para obtención de pulpa celulósica.

2.2.1 LIGNINAS DEL PROCESO AL SULFITO

En el proceso al sulfito, la madera en forma de astillas, se coloca en digestores en los que se cuecen las astillas algunas veces mezcladas con aserrín, bajo presión y temperatura inmersas en una solución de ácido sulfuroso y Bisulfito de sodio, calcio o magnesio.

En años recientes se ha puesto énfasis en el control de la contaminación, en virtud de lo anterior se prefiere el uso de bisulfito de magnesio y amonio, debido a su facilidad de combustión, además en el caso del bisulfito de magnesio se recupera su base.

Durante el cocimiento químico de la madera, se disuelve la lignina junto con otras sustancias que también pasan a formar parte del licor negro, mismo que finalmente es separado en la obtención de la pulpa celulósica.

2.2.2 LIGNINAS ALCALINAS

Las ligninas obtenidas de los procesos a la Sosa y Kraft, se les conoce con el nombre de ligninas alcalinas.

La madera para el proceso Kraft, al igual que para el proceso al sulfito, proviene principalmente de coníferas. La madera en forma de astillas se coce con una solución compuesta por una mezcla de NaOH al 10% y sulfuro de Sodio al 20% en mol.

El proceso a la sosa emplea en el cocimiento de la madera, una solución de NaOH al 10%. Los licores que se generan como producto de la digestión alcalina, se queman en un horno para generar calor y recuperar los productos químicos que se emplean nuevamente en el proceso.

En el proceso Kraft, la combinación de los componentes proviene del sulfato de sodio y de aqul, que este proceso se llame también proceso al sulfato.

El licor negro de maderas de pino, primeramente se evapora para concentrarlo desde 15-18% de sólidos hasta un 25-30% de sólidos que forman una pasta de resinas, lignina y ácidos grasos.

La acidulación de licor negro concentrado no es simple, sin embargo un gran número de procedimientos han sido patentados para producir lignina en forma granular.

La temperatura apropiada, la velocidad de agitación y los efectos de las propiedades deseadas de los medios de acidificación son factores determinantes para una separación aceptable de la lignina contenida en los licores negros.

2.3 APLICACION DE LOS LIGNOSULFONATOS DE ACUERDO A SUS PROPIEDADES FISICAS.

Los lignosulfonatos puros son particularmente efectivos para controlar la fluidez de los lodos utilizados en la perforación de pozos petroleros. Como es sabido, el sistema rotatorio de perforación requiere de la circulación de un fluido que sirve para eliminar los recortes de la barrena del fondo del orificio y en esa forma conservarlo limpio.

Ordinariamente los fluidos de perforación se bombean desde la superficie hacia abajo por la parte interior de la tubería de perforación hasta la barrena al fondo del orificio y regresan a la superficie por el espacio anular exterior que acompaña a la tubería. Cualquier derrumbe de las formaciones ya perforadas y no protegidas en el orificio deberán sacarse a la superficie junto con los recortes de la barrena en la circulación del lodo. Además el fluido circulante enfría la barrena y el fondo de la perforación. El lodo tiene cierta acción lubricante entre el tubo de perforación y la pared del orificio.

Es de gran importancia el uso de los fluidos de perforación porque permite la identificación de los recortes de la perforación y la apreciación de la existencia de aceite ó gas en los recortes, asimismo, el fluido debe permitir la no afectación de la permeabilidad de cualquier formación que contenga aceite ó gas que sea penetrada durante la formación del pozo. Los líquidos usados como fluidos de perforación incluyen agua dulce, agua salada y aceite crudo, así como aire y gas natural, pero en su gran mayoría los fluidos en líquidos ó en emulsiones líquidas.

El lodo en estas emulsiones principalmente está formado de 1) Fase líquida, agua ó emulsión. 2) Fase Inerte que usa prácticamente barita como material inerte y pesado, 3) Una fase coloidal, formada principalmente por barros y 4) Una fase química que consiste de iones y sustancias disueltas que afectan y definen el comportamiento coloidal de los barros.

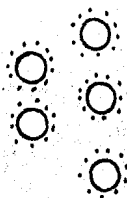
Los productos químicos usados en el tratamiento de lodos incluyen compuestos químicos sencillos y complejos. Dentro de los primeros tenemos el bicarbonato y carbonato de sodio, carbonato de bario, cal y sosa caústica. Los compuestos químicos complejos que generalmente son usados son: el tetrafosfato de sodio, el quebracho que es ácido tánico crudo en combinación con sosa caústica, la lignita pulverizada que es un mineral de la serie del carbón de piedra que contiene ácidos orgánicos solubles y el lignosulfonato de sodio y calcio. Estos productos han demostrado que reducen la viscosidad y la fuerza aglutinante del lodo, esto se ha demostrado de acuerdo al siguiente planteamiento. En nuestro muy particular caso los lignosulfonatos producen una gran -- variedad de productos de variado peso molecular y contenidos de sulfonatos. El grado de sulfonación afecta la cantidad de surfactante absorbido y el nivel de carga eléctrica contribuye a que la sustancia que se esté tratando se disperse. En este caso en particular se ha encontrado que a demasiado bajo peso molecular, la dispersión es inhibida por la falta de absorción, como se muestra en la siguiente figura.

LIGNINAS COMO DISPERSANTES
 PESO MOLECULAR DE LIGNINA

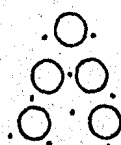
BAJO



MEDIANO



ALTO



(FIG. 11)

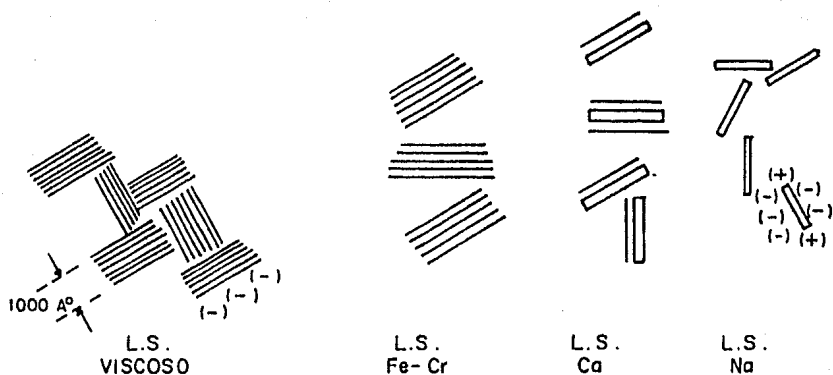
El tamaño molecular propio alcanza una distribución de carga, la cual da una excelente dispersión, mientras que un incremento adicional en el peso molecular fomenta agregación.

En este caso no solo por su propia estructura química, sino también por la apropiada combinación de iones metálicos. Esto ha sido particularmente evidente en la sucesiva conversión de la lignina proveniente de licores sulfúricos: para permitir el control efectivo de

La viscosidad en fluidos de lodos de perforación.

Así como se muestra en la siguiente figura:

LIGNOSULFONATOS EN LODOS DE PERFORACIÓN



(FIG. 12)

La atracción eléctrica entre diferentes porciones de las partículas conducen a un aumento gradual de viscosidad en los lodos. Los lignosulfonatos de sodio y calcio reducen la atracción entre el conjunto de partículas que forman el lodo, pero a su vez tienden al hinchamiento para liberar partículas individuales que promueven la viscosidad.

Por su parte, los complejos de cromo y hierro contribuyen para reducir adecuadamente la atracción entre las superficies y conjuntos de partículas sin la liberación de las mismas. En base a estas características se explica el porque es tan importante y a la vez sencillo el manejo de los compuestos químicos en los fluidos de perforación y en nuestro caso particular saber como afecta en el comportamiento de los mismos el lignosulfonato de sodio.

Independientemente de este uso tan importante del lignosulfonato de sodio, este producto y otros lignosulfonatos de diferentes iones metálicos son unos excepcionales agentes dispersantes del negro de humo y se emplean en la producción del hule GR-S. Se les utiliza en la manufactura y aplicación de colorantes en la industria textil. Algunos pesticidas en polvo, formulados para uso agrícola se mantienen en suspensión uniforme durante la fumigación debido a los lignosulfonatos. Estos a su vez usándolos puros son muy efectivos en la

producción del cemento portland. Pueden utilizarse en la industria de la cerámica como defloculantes de arcilla, además de que incrementan la resistencia de los cuerpos de cerámica secos.

Cuando se les utiliza con alcohol polivinílico producen excelentes adhesivos. La aplicación más importante de los lignosulfonatos después de su uso en lodos de perforación de pozos petroleros es como adhesivo en el peleteado de pieles de ganado. Son utilizados como defloculantes de arcilla de porcelana. En la industria minera tienen un sinnúmero de aplicaciones, siendo una de las más interesantes, el desempeño que tienen como agentes dispersantes durante el transporte fluidizado de minerales a las fábricas de minerales pulverizados, evitando el taponamiento de tuberías.

2.4 APLICACION DE LOS LIGNOSULFONATOS EN BASE A SUS PROPIEDADES QUIMICAS

Los ácidos lignosulfónicos reaccionan con las proteínas formando complejos insolubles. Esta reacción es aprovechada en la remoción de proteínas contaminantes en los efluentes de cañerías o de las plantas procesadoras de pescado.

Se emplean en gran cantidad en la industria de taninos. Son muy útiles como suplementos de los costosos curtientes vegetales.

Los lignosulfonatos son muy buenos agentes secuestradores de iones metálicos y son de gran utilidad para evitar reacciones químicas no deseadas, precipitaciones, decoloraciones, etc.

En agricultura son usados como secuestradores de elementos no deseables en el suelo. Los ácidos lignosulfónicos y los lignosulfonatos de amonio reaccionan con resinas de fenol-formaldehído para dar productos de condensación con propiedades similares a aquellas de los fenoplastos de alto costo.

Se han preparado con ácidos lignosulfónicos resinas insolubles e infusibles y han sido sugeridas para su uso en filtros como intercambiadores de iones, en superficies absorbedoras de gases, en soportes de catalizadores como refuerzos de resinas y hules.

Algunos lignosulfonatos han sido desulfonados parcialmente y se les ha encontrado un uso en el tratamiento interno de aguas para calderas bajo un amplio rango de presión y temperatura. Evitan e inhiben

Las incrustaciones, manteniendo en suspensión los lodos con carbonatos y fosfatos formados en la reacción entre agua dura y reactivos químicos de tratamiento.

Los lignosulfonatos son una fuente de materia prima para la producción comercial de la vainillina, la cual a su vez se utiliza en la fabricación de ácido vainílico, ésteres, éteres, amidas y otros derivados de dicho ácido de gran utilidad en la industria farmacéutica.

III.- SULFONACION DE LA LIGNINA

3.1 INTRODUCCION

La sulfonación de la lignina ha recibido más atención que otro tipo de reacciones en la química de la lignina, este avance es el resultado de una extensa investigación realizada con el fin de obtener una herramienta útil en el tratamiento de los licores gastados, derivados de los procesos Kraft y al Sulfito.

Al mismo tiempo, se ha enfocado una atención considerable a la reacción de Sulfonación por considerarse a esta, como un medio para introducir el grupo SO_3^- en entidades orgánicas. Este grupo al introducirse en las moléculas orgánicas, forma un producto con uniones SO_3^- (Sulfonatos), en la forma de ácidos sulfónicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) de Sales ($-\text{SO}_3\text{Na}$) ó de Sulfonil haluros ($-\text{SO}_3\text{X}$).

Las sales del tipo ($-\text{SO}_3\text{Na}$), se les conoce con el nombre de Sulfonatos, productos a los cuales enfocaremos nuestra atención.

En la tabla número (1) se enlista una serie de agentes sulfonantes, son los agentes donadores del Grupo ($-\text{SO}_3^-$), en este tipo de reacción.

En realidad a la fecha existen muchos agentes sulfonantes, si se toma en cuenta que anteriormente el H_2SO_4 era el único agente sulfonante conocido.

3.2 INVESTIGACIONES RECIENTES SOBRE LA SULFONACION DE LA LIGNINA.

En el marco de las investigaciones más recientes sobre esta reacción en especial, tenemos la efectuada por Tilghman (9) en el proceso al sulfito realizada en 1866, sin embargo la investigación y desarrollo de la sulfonación de la lignina no empezó sino hasta 1890,

Tabla (1) Reactivos para Sulfonación y Sulfatación

Reactivo	Formula Química	Estado Físico	Usos Principales	Uso Relativo	Reactividad	Comentarios Generales
Trióxido de Azufre	SO ₃	líquido		muy limitado	extremadamente reactivo	Generalmente produce oxidación y carbonización usado con solventes para modificar la reactividad.
Trióxido de Azufre	SO ₃	Gas	ampliamente usado para compuestos orgánicos	usado significativamente	altamente reactivo generalmente mol por mol; Instantáneo	Usado en dilución 2-8% SO ₃ en aire seco o gas diluyente; puede ser suministrado por vaporización de SO ₃ líquido, a partir de oleum, de azufre quemado o a través de una corriente de gas.
A partir de Azufre + aire	SO ₃	Gas	ampliamente usado para compuestos orgánicos	moderado	altamente reactivo generalmente mol por mol; Instantáneo	
Oleum, 20% 30% y 65%	H ₂ SO ₄ .SO ₃	líquido	para alquilos, detergentes, tintes	ampliamente usado como agente de sulfonación u sulfatación.	alta reactividad	Reacción de equilibrio, desdoblamiento de agua, requiere 3 mol de SO ₃ o más por mol de alimentación.
Acido cloro sulfónico	HSO ₃ Cl	líquido	para alcoholes y tintes	moderado	altamente reactivo. Reacciona mol por mol.	Genera ácido clorhídrico que debe ser recuperado.

Reactivo	Formula Quimica	Estado Fisico	Usos Principales	Uso relativo	Reactividad	Comentarios Generales
Cloruro de Sulfurilo	SO_2Cl_2	líquido	sulfonación de grupos <u>a</u> cetileno,-- principal-- mente en la <u>l</u> aboratorios.	bajo; principal mente <u>l</u> aboratorios de <u>l</u> aboración.	moderada	Produce cloruros de Sulfonilo.
ácido sulfámico	HSO_3NH_2	Sólido	Sulfatación de alquil - fenoles, <u>a</u> lgunas espe- cialidades.	limitado	relativamente bajo	Requiere el uso- substancial de - color para efec- tuar la reacción produciendo <u>l</u> irectamente sales de amonio.
- 26 - ácido sulfúrico (96-100)%	H_2SO_4	líquido	usado para- sulfonar a- romáticos.	significa- tivo.	baja	generalmente reac- ciona bajo calen- tamiento azeotro- po para remover <u>a</u> gua.
Dióxido de Azu- fre + Cloro Gas	SO_2+Cl_2	mezcla de gases	clorosulfo nación de- hidrocarbu ros <u>l</u> ara- fínicos.	muy limita- do	baja	requiere un cata- lizador; produce cloruro de sulfo- nilo + HCl.
Dióxido de Azu- fre + Oxígeno Gas	SO_2+O_2	mezcla de gases	sulfoxida- ción de <u>l</u> hidrocarburos <u>l</u> ara- fínicos	muy limita- do.	baja	requiere un cata- lizador; produce acido sulfónico.

Reactivo	Formula Química	Estado Físico	Usos Principales	Uso Relativo	Reactividad	Comentarios Generales
Sulfito de sodio	Na_2SO_3	Sólido	Sulfonación de alkyl -- cloruros.	Substancial	baja	requiere calentamiento en medio acuoso.
Bisulfito de sodio	NaHSO_3	Sólido	sulfatación de especies de olefinas conjugadas- (Succinatos, etc.)	Substancial	baja	requiere calentamiento en medio acuoso.
Hidroperoxido bisulfito ($\text{O}_2 + \text{NaHSO}_3$)	$\text{NaHSO}_3 + \text{O}_2$	Gas y Sólido	sulfonación/ sulfatación de fracciones parafínicas del petróleo.	muy limitada	baja	compuestos aromáticos de bajo rendimiento en su descomposición, fenoles que inhiben hidroperoxidación de la mayoría de las especies de los hidrocarburos.

Cuando Pedersen [37], resaltó que el azufre en el licor sulfítico gastado, estaba orgánicamente combinado.

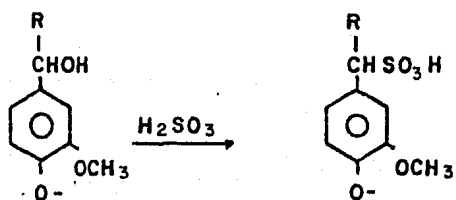
En 1892 Lidsey y Tollesn [31] concluyeron que el azufre estaba unido a la lignina como un grupo sulfónico ácido.

En 1893 Klason [41] propuso que los grupos etilénicos en la lignina reaccionarían con ácido sulfuroso para dar grupos sulfónicos -ácidos.

Más tarde Freudenberg y Sohns [32] consideraron la posibilidad de que los grupos etilénicos se formaran como intermediarios por -deshidratación de la lignina durante la sulfonación.

De cualquier manera, desde el inicio de estas investigaciones -existieron algunas dudas sobre esta reacción debido a que los estudios de metilación indicaban que el grupo hidroxilo contenido en la lignina, permanecía sin alteración después de la sulfonación.

No fue sino hasta el año de 1935, en el que Holmberg [8] propuso que la Sulfonación ocurre en una reacción que involucra grupos fenil-Carbinol en la lignina como se demuestra en la siguiente reacción:



(FIG. 13)

En investigaciones recientes realizadas en torno a los lignosulfonatos quedó demostrado que resulta difícil separar éstos de otros -componentes en el licor gastado del proceso al sulfito, comúnmente los lignosulfonatos eran precipitados por adición de sales como cloruros de calcio y sodio.

El concepto de los lignosulfonatos visto como un sistema polidisperso de guayacil propano comenzó a emerger en 1930, especialmente a través de estudios de Hagglund (55) y colaboradores. Se encontró que en el tratamiento de la pulpa de madera con bisulfito de pH de 4 a 6, la lignina era sulfonada en fase sólida y la velocidad subsecuente de solubilización aumentaba al incrementar la acidez de la solución de sulfito.

En la sulfonación de la lignina, las reacciones que se usan con mayor frecuencia se efectúan simultáneamente, son las siguientes:

SULFONACIÓN, HIDROLISIS Y CONDENSACION,

En base a los resultados obtenidos por varios investigadores, los lignosulfonatos producidos bajo distintas condiciones de sulfonación, difieren en el grado de dialisibilidad y precipitabilidad, se observó además que las reacciones de hidrólisis y condensación acompañaban a la sulfonación.

3.3 ASPECTOS TEORICOS DE LA SULFONACION DE LA LIGNINA.

Para un estudio más completo sobre la sulfonación, Erdtman (1) sugirió la existencia de 2 clases de grupos en la lignina, capaces de ser sulfonados:

Los grupos sulfonables por solución de sulfito de Sodio Neutro, se les llama Grupos "A" y aquellos que son sulfonados en un segundo paso (Hidrólisis), por solución de sulfito de sodio llamados Grupo "B"

Los dos Grupos difieren no sólo en su velocidad de reacción, sino en su capacidad de reaccionar.

En el cuadro No. 1 se da una relación de los Grupos estudiados y la rapidez con la que se efectúa la sulfonación.

Cuadro No.1

GRUPOS "A"
Sulfonados en soluciones sulfíticas acidas, neutras y debilmente alcalinas que consisten de:

GRUPOS X

Son rápidamente sulfonados a pH 5-9 en 0.5 Hs a 135°C con más de 0.15 de azufre por grupo metoxilo y reacciona con sulfito de Sodio a 100°C

GRUPOS Z

Son sulfonados lentamente a pH 5-9 en 24 hs con mas de 0.3 de azufre por grupo metoxilo y no reacciona con sulfito de sodio a 100°C

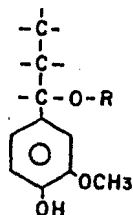
GRUPOS "B"
Sulfonados sólo en solución acida acto seguido son hidrolizados y convertidos en:

GRUPOS B'

Son igualmente sulfonados lentamente por solución de sulfito.

En cuanto a la naturaleza de esos grupos, Adler [18] en base a la reactividad de los modelos de las sustancias, dividió a estos grupos - en 3 clases representativas.

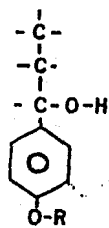
Clase I.- Comprende derivados del alcohol benílico del tipo:



(FIG. 14)

Donde, R=Hidrógeno o Alquil, con un grupo hidroxibencilico libre, en la posición para del lado del anillo benzenico y un grupo hidroxil esterificado en el átomo de Carbono alfa (α), del lado de la cadena, ambos - grupos son rápidamente sulfonados por soluciones sulfúricas acidas a - 100°C y por soluciones sulfúricas neutras a 135°C.

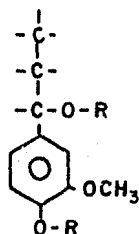
Clase II.- Esta formada por derivados del alcohol para hidroxibencilico.



(FIG. 15)

En esta estructura el grupo p-hidroxibencil es esterificado por un grupo alquil, y se libera el grupo hidroxilo en el átomo de Carbono alfa, estos grupos son sulfonados lentamente por soluciones sulfúricas neutras.

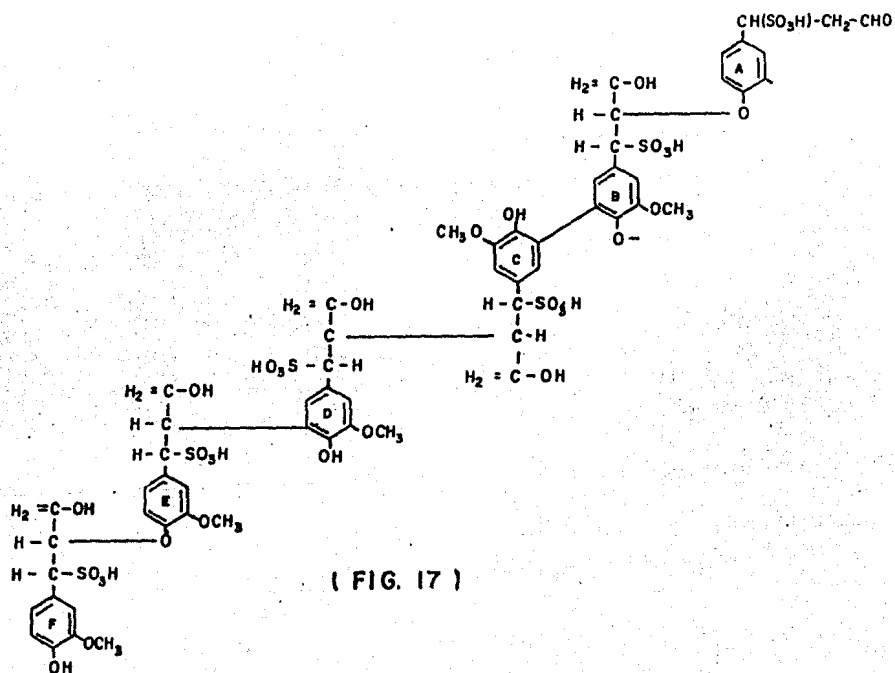
Clase III.- Comprende éteres p-alcóribencílicos del Tipo:



(FIG. 16)

En esta estructura se clasifican los grupos hidroxilos, ellos no son sulfonados por sulfito de Sodio neutro, pero si por bisulfito.

De acuerdo a la clasificación anterior y en referencia a la estructura siguiente mostrada por Kratel (Ver brauns 1952 p.388) con cinamilo aldehído como sustancia modelo.



(FIG. 17)

Los grupos de la clase 1 representan los grupos X
Los grupos de la clase 2 representan los grupos Z
Los grupos de la clase 3 representan al grupo B.

La unión de estos grupos en la molécula de la lignina se forma por seis estructuras de fenil-propano (A a F) en las cuales se forman los grupos X, Z y B.

La sulfonación de la estructura A se lleva a cabo por adición de bisulfito de sodio al doble enlace, con la formación del grupo de ácido sulfónico en el átomo de carbono por el lado de la cadena.

En la reacción de sulfonación no hay cambio en el contenido de hidroxilos. La sulfonación de la estructura B, la cual se representa por los grupos Z se lleva a cabo lentamente con solución neutra de sulfito, eliminando agua, en esta etapa se observa que el grupo hidroxilo es reemplazado por el grupo del ácido sulfónico.

La estructura C representa a los grupos X, que es parte de una estructura de pino y es sulfonada solo por una solución de sulfito de Sodio.

Con la apertura de un anillo de oxígeno y la formación de un nuevo grupo hidroxil-alifático, el cual no puede ser sulfonado por una solución de sulfito de Sodio neutro.

El grupo B de la estructura D es también una parte de la estructura de la resina de pino y es sulfonada de acuerdo a la clasificación de Adler, solo por una solución ácida de bisulfito, ya que su grupo hidroxilo en la posición para esterificado por el lado lineal de la cadena de la estructura adyacente. En este caso, también, un anillo de oxígeno es abierto llevándose a cabo la formación de un grupo hidroxil-alifático, el cual puede ser sulfonado por bisulfito ácido.

De acuerdo a esto, la apertura de un anillo de oxígeno en la estructura de la resina de pino se lleva a cabo por adición de sulfito de Sodio neutro, mientras que la apertura de el otro anillo idéntico en la estructura de carbono es causada por una adición de sulfito en solución ácida. Esto muestra el efecto de los grupos hidroxifenólicos libres y esterificados en la posición para del lado de la cadena a través del grupo hidroxilo en el átomo de carbono. La sulfonación del grupo B en la estructura E por bisulfito ácido se lleva a cabo por una ruptura de un alquil-aril éter, con la formación de un grupo hidroxifenólico libre.

La sulfonación del grupo x en la estructura F se lleva a cabo con sulfito de sodio neutro por el reemplazo de un grupo hidroxil en el átomo de carbono por un grupo de ácido sulfónico.

3.4 METODOS COMERCIALES MAS USUALES EN LA SULFONACION DE LA LIGNINA

Dentro de la siguiente estadística, se destacan los diferentes métodos usados en la sulfonación de la lignina, desde los inicios de producción comercial, hasta los actuales. Se destaca además el número de referencia de patente, así como la firma comercial elaboradora del método.

No. DE REFERENCIA	FECHA	COMPANIA
466025	11/22/26	Guy C. Howard Co.

El licor sulfítico gastado es tratado con carbonato de calcio y fraccionado para ser tratado como lignosulfonato de calcio.

466037	11/22/30	Guy C. Howard Co.
--------	----------	-------------------

El licor sulfítico gastado es fraccionado para obtener lignosulfonato, el cual es tratado a 300-350°C en solución de NaCl.

466016	6/ 7/44	Joseph L. Mc Carthy
--------	---------	---------------------

El licor sulfítico es removido con vapor para remoción de SO₂, después pasa a fermentarse por microorganismos, para producir alcohol, el cual puede ser removido como subproducto.

461733	10/10/55	Puget Sound Pulp & Timpler
--------	----------	----------------------------

El licor de sulfito de calcio gastado, es producido por fraccionamiento con Carbonato de Calcio, oxidación, tratamiento alcalino, electrolisis y se obtiene lignosulfonato específico.

466015	6/16/56	Lignosol Chemicals
--------	---------	--------------------

El licor sulfítico de base de Calcio es tratado con SO₂ neutralizado, filtrado con aire a 295°F y reacciona con Na₂Cr₂O₇, pasando a ser secado en un secador por aspersión para obtener Cromolignosulfonato.

461748

11/6/57

Puget Sound Pulp & Timber

El licor sulfítico de base de Calcio es evaporado, fermentado y tratado con removedores inorgánicos y alcalinos.

461757

10/23/58

Georgia Pacific.

1) El licor sulfítico gastado es tratado con carbonato de calcio, en incrementos pequeños, obteniéndose fracciones de lignosulfonato de diferente peso molecular, teniéndose que un tratamiento anterior con cloro da un mejor rendimiento y una mejor separación. El lignosulfonato es redissuelto agregando ácido.

2) El licor gastado de bisulfito de Calcio del proceso de la pulpa es concentrado a un 40-50% de sólidos contenidos, ellos se fermentan para remover carbohidratos.

3) El proceso anterior es tratado con una solución de NaOH, siguiendo una adición de sulfato de aluminio, sulfato férrico o sulfato de cobre.

4) El procedimiento anterior es tratado con una oxidación de $K_2Cr_2O_7$.

5) Se fermenta el licor sulfítico gastado y es oxidado con $KMnO_4$ y recuperado por precipitación de carbonato de calcio.

461732

5/25/59

Puget Sound Pulp & Timber

461732

3/31/60

Georgia Pacific.

El licor sulfítico gastado de base de calcio concentrado es fermentado y oxidado por agentes de oxidación, por ejemplo: Perborato de sodio, persulfato de sodio, ozono, hipoclorito de calcio, peróxido de hidrógeno o cloración seguida por separación y secado.

461707

4/1/60

Puget Sound Pulp & Timber

El licor sulfítico gastado es procesado por un pretratamiento de argón soplado, fraccionamiento y tratamiento alcalino de oxidación para producir el lignosulfonato.

458393

12/17/62

National Lead.

El lignosulfonato de amonio, es obtenido por una mezcla de lignosulfonato de sodio-calcio, cloruro de dimetil amonio y agua.

461107

8/14/63

Georgia Pacific.

El lignosulfonato es recuperado del licor sulfítico gastado a través de quitina, la cual es lavada con hidróxido de amonio.

458225

9/13/63

Georgia Pacific.

Sal de lignosulfonato de fierro oxidado, como el preparado por la referencia 461737 se trata con una sustancia alcalina, obteniéndose un hidroxibenceno-formaldehido como producto de condensación.

46461491

2/6/65

Zellstoffabrik

El licor gastado de magnesio se neutraliza y reacciona con el precipitado al $MgCO_3$ se remueve por filtración.

461818

3/22/65

U.R.S.S.

Se obtiene ácido lignosulfónico al pasar licor sulfítico gastado a través de un intercambio catiónico y un intercambio aniónico sucesivamente.

461490

6/11/65

Zellstoffabrik

461712

El licor del proceso bisulfítico gastado es evaporado hasta concentrarlo al 50% y se trata con una mezcla de $FeSO_4$, $CaSO_4$, Na_2SO_4 . Después de remover $CaSO_4$ por filtración, el filtrado se pasa por un secador por aspersión y se calienta a $190^\circ C$ por 1/2 Hr.

461453

8/2/65

Farbwerke Hoechst

El lignosulfonato de Cromo se mezcla con un 40-50% de la cantidad de l. S. original con una mezcla de sal de cobalto. La mezcla resultante contendrá 0.3-0.6% de Co.

461471

6/5/68

Lignosol Chemicals

Un licor sulfítico de sodio básico se calienta, aerea y se añade sulfato de fierro, dicromato de sodio y finalmente se seca.

458706

6/2/69

Westvaco.

La lignina sulfonatada (a partir del proceso al sulfito como licor - gastado o a partir de licor al sulfito alcalino, mediante acción de ácido para promover una precipitación y reacción con sulfito de sodio ó ácido sulfúrico) reacciona con solución de formaldehido a 95°C por 4-6 Hrs. para formar lignina sulfometilada. Esta reacción se fomenta con solución de sal ferrocromica, realizado mediante una adición este quiométrica de cantidades de agua, sal de hierro soluble y sal crómica.

458757

6/26/69

Georgia Pacific.

El licor sulfítico de calcio básico fermentado se acidifica con H_2SO_4 para precipitar el sulfito de calcio, la solución de ácido lignosulfónico filtrado se mezcla con fenol y se calienta hasta 130°C. Se añade alcali hasta pH de 3 y pasa por un secador por aspersión. El producto puede convertirse en sal de cromo.

458741

12/11/69

International Telephone & Telegraph.

El licor sulfítico gastado es digerido con solución de sulfito alcalino y posteriormente se pasa a secar por aspersión. Acto seguido se acompleja con una sal de cromo.

461821

12/18/69

Raznienski S. et.al.

Se oxida el licor sulfítico gastado, seguido por una reacción con $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ y $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

458747

2/20/70

Georgia Pacific.

El licor sulfítico gastado es oxidado por aire y cloruro ácido hasta un pH de 1.62. El precipitado se mezcla con amina grasa en tolueno y se calienta hasta 135°C por 20 Hrs.

458771

6/18/70

458773

11/16/70

Milchem, Inc.

Los lignosulfonatos de Sodio (38% de sólidos y menos del 7% de azúcar), es tratado con NH_4OH para obtener un pH de 7.5. Se calienta a 130°C , se agrega formaldehído, se adiciona una solución de HgCl_2 , y sulfato de cromo, pasando por último a secarse por aspersion.

461714

12/31/70

Sanyo Kokusaku Pulp

Una solución residual de la manufactura de la vainillina (la cual a cambio usa azúcares en el licor de desperdicio del sulfito como materia prima), es acidificado para producir una lignina sulfonada y desulfonada parcialmente.

461457

6/28/71

Georgia Pacific.

El licor sulfítico de calcio gastado es acidificado para producir ácido lignosulfónico, el cual es tratado posteriormente con fenól y dicromato.

461553

3/30/73

Ligning-Chemie Waldholz

El licor sulfítico gastado ácido, es tratado con Na_2SO_4 , FeSO_4 y H_2SO_4 para producir lignosulfonato de sodio y fierro.

461699

10/10/73

International Telephone
& Telegraph

El licor sulfúrico gastado reacciona con KOH, para formar lignosulfonato de K y Na, un complejo de Fe es preparado añadiéndose sal de Fe.

461699

10/10/73

Georgia Pacific.

Una base de licor gastado de calcio, fermentada, es mezclada con ácido acrílico se agrega una solución de peróxido de hidrógeno, se calienta a 62°C por 16 Hrs. hasta gelificarse. La gel es neutralizada con NaOH, se diluye al 5% y se seca por aspersion.

466022

8/11/79

Dresser Industries

Lignosulfonato conteniendo 2.3% de Ti y 1.5% de Fe es parcialmente oxidado por adición de 4.5 % en peso de Zn como agente de control de viscosidad.

IV.- ANALISIS TECNICO DEL METODO SELECCIONADO PARA LA OBTENCION DE LIGNOSULFONATO DE SODIO.

4.1 METODO PROPUESTO PARA LA OBTENCION DE LIGNOSULFONATO DE SODIO

El siguiente método fue propuesto como una alternativa para elaborar productos solubles en agua a partir de lignina obtenida de la digestión de maderas suaves o maderas de coníferas.

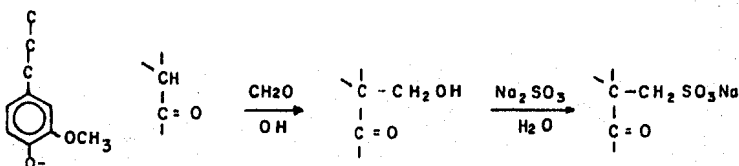
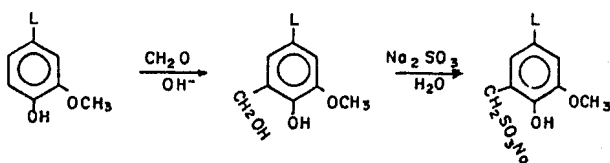
Como base de este método se hace referencia a la patente No.458706 de la Compañía Wetsvaco de Estados Unidos, en dicha compañía se trata la lignina proveniente del proceso Kraft, mediante la acción de un ácido para promover la precipitación de la misma, posteriormente se efectúa una reacción con sulfito de sodio y formaldehído, a una temperatura aproximada de 150(°C) y una presión de 8-9 ($\frac{Kg}{cm^2}$), con un tiempo de reacción de 3 horas, para formar lignosulfonato de sodio mediante la reacción de sulfometilación.

El producto obtenido es el ácido lignosulfónico soluble en agua o en ácidos diluidos.

Como complemento al estudio de la resina fenólica, el factor principal para la utilidad de la lignina Kraft, es la similitud que presenta en su estructura química y reactividad frente a las resinas sintéticas fenol-formaldehído,

La lignina Kraft se disuelve en resoles alcalinos fenólicos o en una mezcla de solventes de resoles y exhibe reactividad con formaldehído o resoles intermedarios.

Se ha demostrado que cada tercer unidad aromático en la lignina Kraft reacciona en una posición del anillo con formaldehídos al mismo tiempo cada 10 unidades reaccionarán en una posición del lado de la cadena como se describe en las siguientes figuras:



En esas posiciones-reactantes, la lignina puede reaccionar con formaldehído o puede juntarse en forma de cruz por fenoles, metil-fenoles o resinas fenólicas. En esencia, los fenoles metílicos actúan como un solvente y un plastificante para la lignina Kraft - durante la impregnación o cementación con la mezcla. Entonces, ellos trabajan como cementadores en cruz sin la intervención de la temperatura.

Con la lignina Kraft aislada y empleada como materia prima es posible elaborar lignosulfonatos útiles en la producción de diver-

-sos productos con superficie activa, de peso moléculas variado y con distintos grados de contenido de sulfonato.

El peso moléculas y el grado de sulfonación afecta la cantidad de surfactante absorbido y el nivel de carga eléctrica contribuye a que la sustancia tratada se disperse, se ha encontrado que para pesos moleculares demasiado bajos, la dispersión es inhibida por la falta de absorción.

En este proceso la lignina se trata con un agente sulfonante - como lo es el sulfito de sodio, para introducir los grupos del ácido sulfónico en los lados alifáticos y aromáticos de la molécula de la lignina.

Siguiendo este método de tratamiento de sulfonación, esta reacción puede llevarse a cabo en solución ácida, neutra o preferentemente en solución alcalina. La lignina es transformada en derivados de ácidos sulfónicos. Los grupos $-SO_3H$ entran en el lado alifático de la molécula de la lignina, de esta manera se obtienen los productos solubles en agua.

De acuerdo a este método el tratamiento en la sulfonación puede acompañarse con un aldehído, preferentemente formaldehído ó cualquier agente donador de aldehído.

Este tratamiento se lleva a cabo en solución alcalina debido a esto es que, los grupos $-CH_2OH$ son introducidos a la molécula de la lignina, específicamente en las posiciones con respecto al grupo -hidroxifenólico libre.

El tratamiento con el agente sulfonante (sulfito de sodio) y un aldehído (formaldehído) se lleva a cabo en un rango de temperaturas situado entre 50 a 200°C, preferentemente de 100 a 160°C. La cantidad de sulfito usado puede ser del orden del 10 al 100% de la cantidad de lignina anhidra y la cantidad de aldehído puede ser equivalente a la cantidad de sulfito ó en menor cantidad (cerca del 1% de la cantidad de lignina anhidra).

Como se ha mencionado, el tratamiento se efectúa preferentemente en solución alcalina, para que en este caso la sulfonación sea llevada a cabo en un tiempo más corto.

En este tipo de reacción uno ó varios grupos $-SO_3H$ entran por cada 5 grupos metoxilos y subsecuentemente dan la entrada de un grupo $-CH_2SO_3H$ por cada 5 grupos metoxilos. Sin embargo una alteración

en las variables de operación dan una amplia gama de resultados en los productos de reacción y como consecuencia en las propiedades de los mismos. Por ejemplo se ha probado que los ácidos sulfónicos producidos por una adición de sulfito-formaldehído, son solubles en agua y ácido acético, pero pueden ser precipitados por adición de ácidos diluidos, asimismo también se ha observado que productos con un mayor índice de sulfonación (tal poder de sulfonación es producido al tratar la lignina en presencia de compuestos de adición como formaldehído-sulfito en solución alcalina a 80-100°C ó pH de 9 y 130°C) son también solubles en ácidos minerales diluidos y son precipitados de sus soluciones acuosas a una comparativa mayor concentración de ácido mineral.

Los productos sulfonados de la lignina, elaborados de acuerdo al siguiente método poseen con respecto a su composición, cierta similitud con los ácidos sulfónicos de la lignina. De todos modos en algunos aspectos, existen diferencias características entre las dos clases de ácidos sulfónicos de la lignina. Los ácidos sulfónicos de la lignina del licor de desperdicio al sulfito, son de un peso molecular comparativamente mayor, su peso molecular promedio es de aproximadamente -- 10,000., y contienen muy pocos grupos hidroxifenólicos libres, de otro modo, los ácidos sulfónicos producidos de acuerdo al presente método son de un peso molecular relativamente menor, con un peso molecular promedio de 1000-3000 y ellos contienen de conformidad con la materia prima, más grupos hidroxifenólicos libres.

Se obtienen mejores resultados al trabajar con lignina del proceso al sulfato para obtención de celulosa este proceso difiere en ciertos aspectos con el proceso a la sosa, debido a la presencia de sulfuros en el cocimiento alcalino de la lignina, se disuelve más rápidamente esta de la madera, que en el proceso a la sosa. Esto es debido a que la presencia de sulfuros en el licor de cocimiento reaccionan con alcohol bencílico y éter bencílico, convirtiéndolos en mercaptanos, parte de los cuales son convertidos más tarde, bajo la acción del álcali en grupos ceto en este orden el alcohol bencílico y éter bencílico son desactivados. En el proceso a la sosa, estos grupos incrementan las reacciones de condensación, resultando productos de mayor peso molecular, los cuales son removidos de la pulpa, solo por medio de un cocimiento prolongado con licor alcalino ó mayor temperatura.

4.2 DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO PROPUESTO PARA LA OBTENCIÓN DE LIGNOSULFONATO DE SODIO.

FASE-1 Purificación de la lignina

Para esta fase se dispone de lignina cruda, en la que hay aproximadamente un 24% de impurezas. Para eliminarlas, se requiere de una purificación a base de H_2SO_4 (98%) y agua, esta purificación consiste de una baja en el pH., de la solución con lignina de un valor de 10.8 a 4.

Los porcentajes en peso usados para esta fase son:

Lignina cruda	28.82%
Agua	69.19%
H_2SO_4	1.96%

El equipo propuesto para este fin es un tanque con agitación.

FASE-2 Filtración de la lignina.

En esta fase, el principal propósito es el de eliminar impurezas y agua usaremos un filtro rotatorio y se agregará agua con el fin de lavar la lignina.

Se piensa obtener un producto con el 50% de humedad, así como la obtención de una elevación con el pH de 4 a 6.5

FASE-3 Reacción de sulfonación.

Este tipo de reacción presenta ciertas características fundamentales. Principalmente presenta varias inconvenientes de tipo físico químico.

- Hay una alta temperatura para que se efectúe esta reacción - (150-160°C).
- Al elevarse la temperatura, se presenta una elevación de presión (8-9 kg/cm²).
- El tiempo en el que se lleva a cabo esta reacción es de aproximadamente (2 1/2 - 3 horas).

Para nuestro uso particular utilizamos:

Lignina purificada (base seca)	12.5%
Agua	73.2%
Formaldehído	6.5%
Sulfito de sodio comercial.	7.8%

En nuestro caso el formaldehído favorece en el tiempo de reacción, ya que lo efectuamos en un lapso relativamente pequeño.

El sulfito de sodio es el agente sulfonante, la lignina la materia prima principal y el agua el medio en que se lleva a cabo la reacción.

Se ha pensado en utilizar un reactor enchaquetado, de un material recomendado, (acero Inoxidable).

Al presentarse esta reacción, hay una gran producción de espuma, por lo que se tiene contemplado el uso de un antiespumante.

FASE-4 Mezcla del sulfito de sodio.

Se ha pensado que al agregar el sulfito de sodio al reactor, habrá un inconveniente al agregarlo en estado sólido (ya que aumentará el tiempo de agitación y del proceso).

Debido a esto se pensó en implementar el equipo de un tanque de mezclado, para llevar a cabo una solución al 9.5% de Na_2SO_3 y así cargar el sulfito de sodio ya en solución.

FASE-5 Almacenamiento de la mezcla de reacción.

Para llevar a cabo esta fase, se dispondrá de un tanque de almacenamiento, para que nosotros descarguemos el reactor y se tenga disponible la mezcla para llevar a cabo la fase siguiente que es el secado del producto.

FASE-6 Secado de la mezcla reaccionante.

En esta fase, obtendremos el lignosulfonato de sodio en estado sólido, y en el que se requiere una cantidad baja de agua. (Hum - 4.5%).

Para esta fase se utilizará un secador por aspersión, ya que nos proporciona las propiedades más efectivas en nuestro producto. (estas son: tamaño de partícula, baja humedad, tiempo de residencia, capacidad máxima de evaporación, etc).

4.3 ASPECTOS DE SEGURIDAD INDUSTRIAL DE REACTIVOS Y PRODUCTOS.

Acido Sulfúrico.- Líquido aceitoso H_2SO_4 P.M=98.08 punto de fusión =10.49 punto de ebullición 330° $d=1.834$ p. de vapor a 1 mm a 145.8°

THR* Moderado por la ruta de la vía oral, extremadamente irritante, corrosivo y tóxico al tejido. Al contacto con el cuerpo resulta una rápida destrucción del tejido causando quemaduras severas. No se han notado efectos sistémicos al ingerir pequeñas cantidades de este material, sin embargo si se presentan efectos secundarios. De todas maneras, al contacto repetitivo con soluciones diluidas, puede causar dermatitis, y prolongadas inhalaciones de esta sustancia puede causar inflamación en la tráquea, causando bronquitis crónica. La sensibilidad al Acido Sulfúrico ó mezclas de el varía con los individuos.

Normalmente 0.125-0.50 ppm pueden ser medianamente permitidas, -- 1.5-2.5 ppm pueden ser definitivamente peligrosas y 10-20 ppm son mortales.

Los trabajadores expuestos a pequeñas concentraciones de vapor gradualmente, preciden su sensibilidad a su acción irritante. La inhalación de vapores concentradas ó mezclas de ácidos calientes u oleum pueden causar la rápida pérdida de la conciencia con daños severos en los pulmones. En forma concentrada, actúa como un cáustico poderoso a la piel, destruyendo la epidermis y penetrando en cierta parte de la piel y tejidos subcutáneos, en los cuales cause, necrosis.

Este dobo causado tan fuerte, aunado a si la región involucrado en contacto es extensa, es acompañado por un shock, colapso y síntomas parecidos a una quemadura por fuego.

Los vapores o mezclas de este material causan tos e irritación de la membrana mucaosa de los ojos y vías respiratorias. Las exposiciones severas pueden causar neumonitis química y erosión en la dentadura.

PELIGRO AL FUEGO.

Este es un ácido poderoso y oxidante el cual puede prender ó explotar en contacto con variados materiales por ejemplo, Acido acético, Acetonitrilo, acrilonitrilo, hidróxido de amonio, alcohol alílico, cloruro alílico, 2-amino etanol, anilina, Pentafluoruro de Bromo, n-butiraldehído, carburos, etilenglicol, ácido clorhídrico, hidrógeno, isopreno, percloratos, picratos, permanganato de potasio, óxido de propileno, Sodio, Piridino, Carbonato de sodio, Acero, Monómero del estileno, agua, Acetato, Vinililo, etc.

PELIGRO DE DESASTRE

Es peligroso cuando se calienta, emite vapores altamente tóxicos, al reaccionar con el agua o vapor produce calor, puede reaccionar con materiales oxidantes y reductores.

TRATAMIENTO Y ANTIDOTO

La velocidad con la cual se remueve este material del cuerpo es de principal importancia. Se deberá consultar inmediatamente un doctor. De todos modos, se suministrará a la región afectada, agua en abundancia para lavar y expulsar el material. Se deberá remover la ropa contaminada y se le dará un lavado al accidentado en forma de baño si es posible.

No intente neutralizar el ácido en contacto con la piel hasta que toda la área haya sido cuidadosamente irrigada con agua, hasta entonces se aplicarán soluciones alcalinas medias. Los síntomas de shock son frecuentemente notados en casos de quemaduras graves, en tal caso, ponga al paciente sobre su espalda, mantengalo templado pero no caliente hasta que el doctor arribe.

No aplique aceites o cremas al área quemada sin instrucción del doctor. Si los ojos son los involucrados deberán ser inmediatamente irrigados con cantidades copiosas de agua tibia por lo menos 15 minutos.

Si el material ha sido tomado internamente, puede causar quemaduras en la membrana mucosa, de la garganta, esófago y estómago. No intente inducir al vómito en los pacientes que han ingerido grandes cantidades de soluciones fuertes de ácido sulfuroso.

No de nada por la boca a un paciente inconsciente. Si está consciente ayúdalo lavando con agua su boca. Entonces suminístrele leche mezclada con huevo, si no es disponible dele toda el agua que sea posible, si vaya por ayuda médica.

Sulfito de Sodio.- prismas hexagonales o polvo blanco. Na_2SO_3 , p.m. 126.06 T. eb. descompone; d: 2.633 a 15.4°

Datos de toxicidad aguda: Dosis letal media via intravenosa (ratón) = $175 \frac{\text{mg}}{\text{Kg}}$

oral LD₅₀ (rabbit) = $1181 \frac{\text{mg}}{\text{Kg}}$, en humanos an oral TD₅₀ $6 \frac{\text{mg}}{\text{Kg}}$ causa efectos al sistema nervioso central.

Formaldehído (Soluciones Comerciales)

Sinonimos: Metanal, Metil aldehído; formalina; HCHO. Cristalino, agua blanca, ácido muy ligero, líquido o gaseoso de olor picante. El formaldehído no está disponible comercialmente porque tiene tendencia a polimerizarse. Se vende como solución acuosa del 37 al 50% de formaldehído en peso y cantidades variables de metanol. - Algunas soluciones alcoholicas se usan industrialmente y las propiedades físicas y los riesgos pueden ser influenciados ampliamente por el solvente p.m.=30.03 límite inferior de explosividad =7%; límite superior de explosividad =73%.

Temperatura de autoignición=806°F densidad=1.0, Temperatura de ebullición=-3°F, Temperatura desprendimiento de vapores (37% libre de Metanol)=185°F Temperatura desprendimiento de vapores -- (15% de Metanol) =122°F.

Datos de toxicidad aguda: Oral LD₅₀ (rata)= 800 $\frac{\text{mg}}{\text{Kg}}$, inhalación - LD₅₀ (rata)=250 ppm para 4 horas; ScLD₅₀ (rata)=420 $\frac{\text{mg}}{\text{Kg}}$; dermal - LD₅₀ (conejo)=270 $\frac{\text{mg}}{\text{Kg}}$; oral LD₅₀ (mujeres)=36 $\frac{\text{mg}}{\text{Kg}}$.

THR=Alto irritante a la piel, ojos, membrana mucosa. Si es ingerido, causa vómito violento y diarrea, que puede ocasionar un colapso. Un fungicida, un contaminante común del aire, un posible cancerígeno del pulmón frecuentes o prolongados tiempos de exposición pueden causar hipersensibilidad provocando dermatitis.

Riesgo fuego: Muy peligroso para gas, moderado para vapores, puede inflamarse por encima del flash point si se expone a las flamas, chispas, etc.

Cuando el formaldehído se ve involucrado en un fuego desprende gases muy irritantes.

Riesgo explosión: Cuando se calientan las soluciones acuosas de formaldehído por encima de sus flash point, existe el riesgo de una explosión potencial. Altas conc's de formaldehído metanol contiene bajos flash point. Reacciona con NO₂ a ~ 180°; la reacción puede ser explosiva, también reacciona violentamente con (HClO₄ + anilina) y con ácido performico.

Riesgo desastre: Mod. peligroso, debido a los vapores irritantes que pueden ser toxicas en conc's locales si existiera ruptura en tanques de almacenaje.

Contraincendio: Detener flujo de gas para la forma pura, espuma de alcohol para 31% forma libre de Metanol.

* THR+ Síntesis de Toxicidad Aguda a menos que se indique otra cosa.

4.4 BALANCE DE MATERIA DEL PROCESO

Tomando en cuenta que el efluente a la salida del reactor contiene un 22% de sólidos totales de los cuales la mayoría corresponde a lignosulfonato de sodio grado técnico teniendo como impurezas trazas de sulfito de sodio y formaldehído, debido a que la eficiencia de la reacción de sulfometilación es del orden de 95 al 98%, es por ello que la cantidad de sulfito de sodio que se transforma a dióxido de azufre es mínima y no representa un gran riesgo sin embargo se puede absorber por medio de mallas moleculares para evitar posibles fuentes de contaminación.

Sobre la base del 22% de sólidos mencionado anteriormente se procederá a efectuar el balance de materia por tanto se tiene que ve lo siguiente:

Por cada Kg., de reacción se obtiene 0.22 Kg., de lignosulfonato de sodio, si se quieren producir 1,000 Kg., de lignosulfonato de sodio se tiene:

$$1 \text{ Kg.}, \text{---} 0.22 \text{ Kg.}$$

$$X \text{ ---} 1,000 \text{ Kg, Lignosulfonato de sodio.}$$

$$X=4545.46 \text{ Kg., de mezcla o efluente de reactor.}$$

De esta cantidad la relación de alimentación de la carga al reactor se distribuye como sigue:

La relación de lignina seca/formaldehído es 2.5/1.0

La relación de $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{CH}_2\text{O}$ es 1.2/1.0

Por tanto la distribución queda de la siguiente manera:

12.5% lignina seca (568.18 Kg)

6.5% sulfito de sodio comercial (354.55 Kg)

6.5% formaldehído (295.45 Kg)

73.2% agua (3327.28 Kg).

4545.46 Kg.

De esta manera la carga al reactor considerando que la lignina al entrar al reactor proviene de una centrifugación y contiene un 50% de humedad queda de la siguiente manera:

Lignina húmeda	1136 Kg.
Na ₂ SO ₃ comercial	= 354.55 Kg.
CH ₂ O al 37%	= 295.45 Kg.
H ₂ O	= 2759.10 Kg.
	<hr/>
	4545.46 Kg.

En forma análoga considerando que la lignina cruda proveniente de atenuque misma que se precipita del licor negro efluente maderero y que contiene una humedad del 32% al llegar al laboratorio y que mediante pruebas experimentales se obtuvo una eficiencia de lignina cruda a lignina purificada del 76% sobre esta base efectuaremos el balance de material para el tanque de balance.

Así 6.46 Kg., lignina cruda y base seca proporcionar 4.9 Kg., lignina purificada base seca.

6.46 Kg., B.S. — 4.9 Kg. B.S.

X — 568.18 Kg. B.S.

X = 749.1 Kg., de lignina cruda de atenuque en base seca.

X = 1101.62 Kg., de lignina cruda de atenuque con 32% humedad.

749.1 — 68%

X — 32% humedad

X = 352.52 Kg., H₂O + 749.1 Kg., lignina seca = 1101.62 Kg., lignina húmeda.

X = 749.1 / 1.0.32 = 1101.62 Kg. lignina húmeda (32%) y cruda proveniente de atenuque, constituye un 28.83% de la mezcla que entra al tanque de balance y que esta constituida por lignina cruda y húmeda, ácido sulfúrico al 98% y agua.

En consecuencia para conocer la cantidad de mezcla que entrará al reactor (tanque de balance). Se hace necesario efectuar la siguiente relación:

1101.62 Kg. lignina húmeda — 28.83% mezcla

X — 200% de la mezcla

X = 3821.1 Kg. de mezcla total, que distribuida queda de la siguiente manera:

Cantidad (Kg)	(%)
1101.62	28.83 Lignina húmeda (32%)
2644.2	69.20 H ₂ O
75.27	1.97 H ₂ SO ₄ al 98%
<hr/> 3821.1 Kg.	<hr/> 100 %

Finalmente en cuanto al gasto máximo de agua utilizada en el lavado de la lignina que está en el filtro rotatorio a la que se le elimina acidez hasta un pH de 6.3 siendo que al agregarle H₂SO₄ el pH llega a tener una valor de 3.

Experimentalmente se demostró que para cada lote de Lignina cruda de 9.5 Kg., (B.H. 32%), una vez acidulado se usaban 3 lavados de 8 Kg., de agua para su lavado, esto quiere decir que para lavar 1101.62Kg de lignina húmeda el gasto másico acuoso será:

9.5 Kg. — 24 kg., H₂O lavado
1101.62 Kg. — X

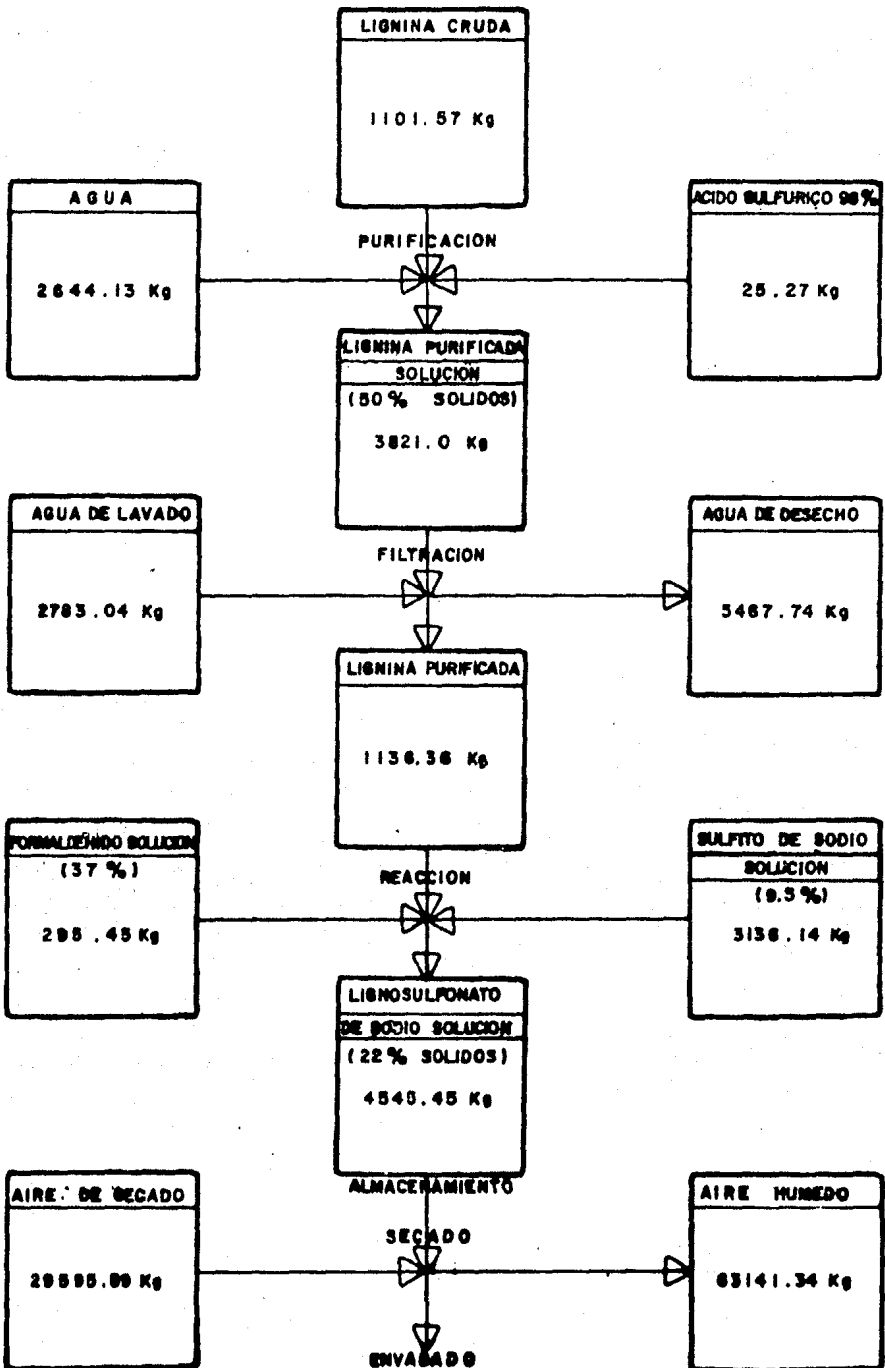
X = 2783.0 Kg., H₂O de lavado.

Es preciso saber la cantidad de agua con acidez y sólidos que se desecha en la centrífuga como subproducto a raíz de la purificación de la lignina.

(2783.0 Kg.) + (3821.1 Kg) - (1136.36Kg) = 5467.74 Kg., H₂O

H₂O de lavado Mezcla de Lignina Efluente de la centrífuga.
carga purificada y húmeda (50%)

DIAGRAMA DE BLOQUES

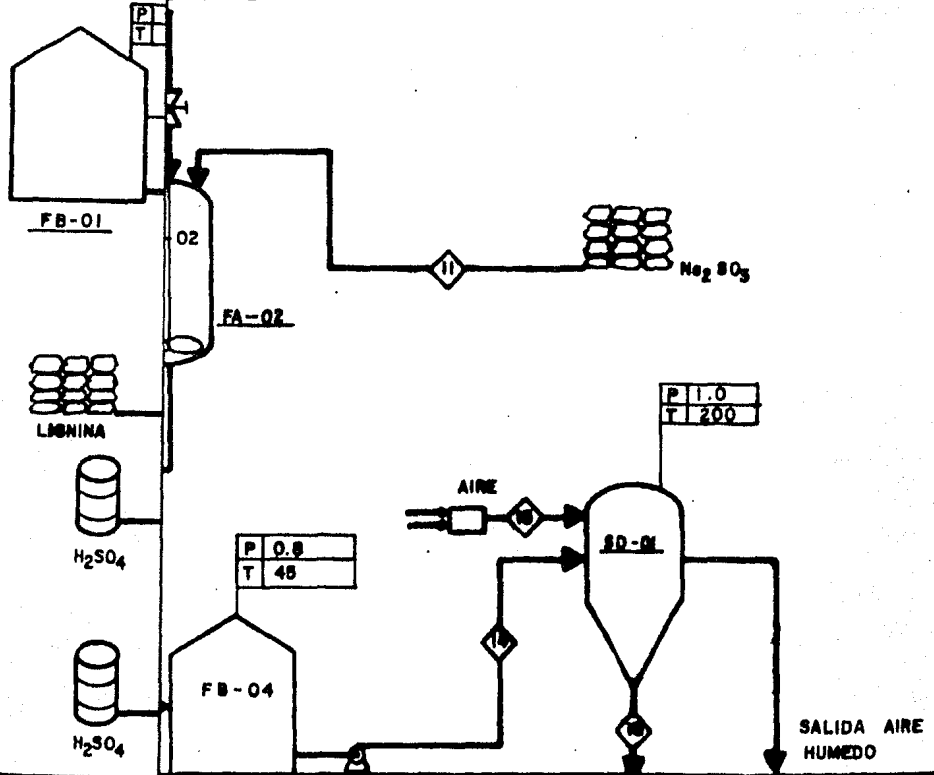


FB-01
TANQUE ALMACENAMIENTO
DE AGUA
D=5.75 m.
L=5.75 m.
MATERIAL: ACERO AL
SA-285 Gr. C
CAPAC. = 150 m³

SOLUCION
SODIO
SA-240
ACA

SD-01
SECADOR POR ASPERSION
ALTA LADO RECTO : 3.8 m
ALTA LADO CONICO : 2.0 m
ALTA TOTAL : 8.25m
DIAMETRO : 2.8 m
MATERIAL : ACERO INOX, 304

FB-04
TANQUE DE ALMACENAMIENTO
DE PRODUCTO DE REACCION
D=3.80 m
L=3.80 m
MATERIAL: ACERO INOX, SA-240
Gr. 316 L



COMPONENTE	CORR. 14 g/Hr	15 Kg/Hr	16 Kg/Hr
1.- LIGNINA	2.1	—	—
2.- AGUA	2.02	—	—
3.- ACIDO SULFURICO	—	—	—
4.- FORMALDEHIDO	3.6	—	—
5.- LIGNOSULFONATO	1.66	—	41.66
6.- MEZCLA PURIFICADA	—	—	—
7.- SULFITO DE SODIO	—	—	—
8.- AIRE SOBRECALIENTADO	—	2500	—
9.- FLUJO TOTAL	89.39	2500	41.66
10.- PRESION Kg/cm ²	0.8	—	30
11.- TEMPERATURA °C	17	200	30
12.- PH	8.6	—	—

NOTAS

- 1.- TEMPERATURA EN °C Y PRESION EN KG/CM²
- 2.- 334.55 MB. DE SULFITO DE SODIO EN SOLUCION AL 11%
- 3.- EN CASO DE INTERRUMPIR EL REACTOR LA SOLUCION PASARA AL TANQUE FB-04.
- 4.- EL BALANCE DE MATERIA NO INCLUYE LAS IMPUREZAS DE LOS REACTIVOS NI LAS PRODUCIDAS POR LA REACCION O EL SECADO.
- 5.- PRESION REMANADA EN EL SENDO DE LA REACCION EN EL REACTOR ES DE 8-9 KG/CM²
- 6.- OPERACION DEL REACTOR TIPO BATCH
- 7.- EFLENTE A NEUTRALIZACION

IMP INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO
PLANTA PILOTO DE LIGNOSULFONATO DE SODIO
DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO DE LIGNOSULFONATO DE SODIO

FB-01
TANQUE ALMACENAMIENTO
DE AGUA
D= 5.75 m.
L= 5.75 m.
MATERIAL=ACERO AL CARBON
SA-285 Gr. C
CAPAC. = 150 m³

FA-01
TANQUE DE PURIFICACION DE
LIGNINA
D= 1.74 m
L= 2.61 m
MATERIAL= ACERO INOX. SA-
240 Gr. 316 L PLACA

FD-01
FILTRO ROTATORIO
D= 0.94 m
A= 0.89 m²
MAT. ACERO INOX. SA-240
Gr. 316 L PLACA

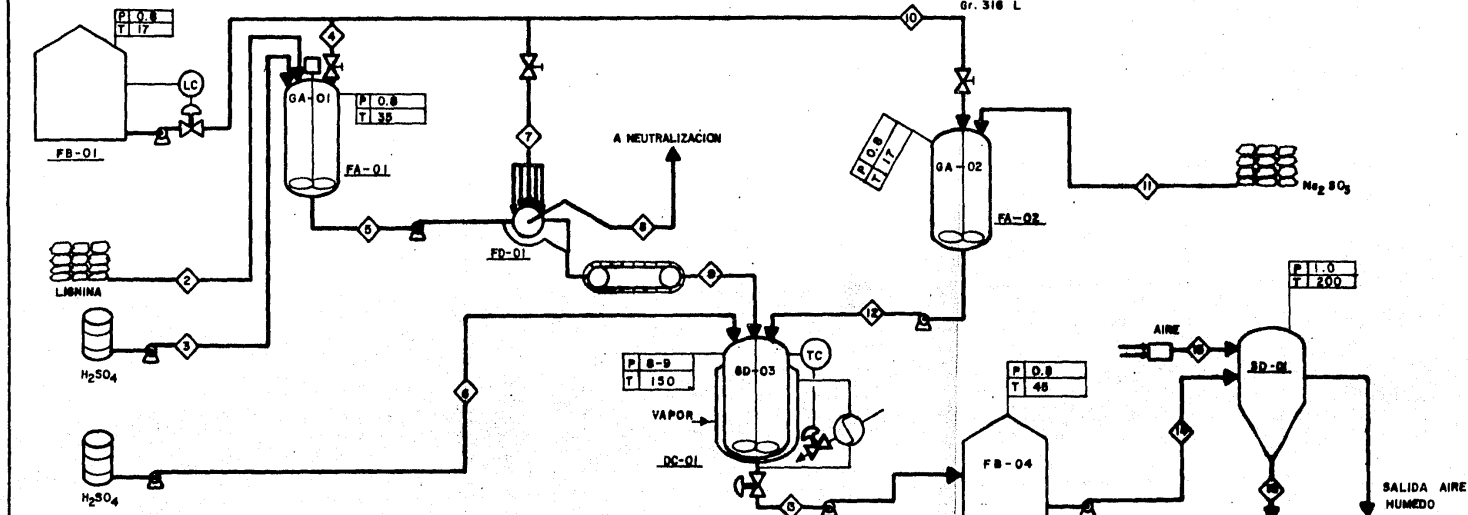
DC-01
REACTOR SULFONADOR
D= 1.83 m.
L= 2.75 m.
MAT. ACERO INOX. SA-240
Gr. 316 L PLACA

GD-03
AGITADOR DE REACCION
TIPO = PROPELA
POTENCIA=15 HP

FA-02
TANQUE DE DISOLUCION
DE SULFITO DE SODIO
D= 1.6 m
L= 2.4 m
MAT. ACERO INOX. SA-240
Gr. 316 L PLACA

SD-01
SECADOR POR ASPERSION
ALTURA LADO RECTO: 3.6 m
ALTURA LADO CONICO: 2.0 m
ALTURA TOTAL: 8.25 m
DIAMETRO: 2.6 m
MATERIAL: ACERO INOX. 304

FB-04
TANQUE DE ALMACENAMIENTO
PRODUCTO DE REACCION
D= 3.80 m
L= 3.80 m
MAT. ACERO INOX. SA-240
Gr. 316 L



COMPONENTE	CORRIENTE															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1.- LIGNINA	—	45.89	—	—	45.89	—	—	22.22	23.87	—	—	—	2.1	2.1	—	—
2.- AGUA	568.33	—	—	110.16	110.16	—	118.96	205.6	23.87	113.89	—	113.89	142.02	142.02	—	—
3.- ACIDO SULFURICO	—	—	1.05	—	1.05	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4.- FORMALDEHIDO	—	—	—	—	—	—	24.81	—	—	—	—	—	3.6	3.6	—	—
5.- LIGNOSULFONATO DE SODIO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	41.66	41.66	—	41.66
6.- MEZCLA PURIFICADA	—	—	—	—	157.10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7.- SULFITO DE SODIO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8.- AIRE SOBRECALENTADO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2500
9.- FLUJO TOTAL	568.33	45.89	1.05	110.16	157.10	24.81	118.96	227.82	47.34	113.89	14.76	130.67	189.39	189.39	2300	41.66
10.- PRESION Kg/cm ²	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1.5	0.8	—	30
11.- TEMPERATURA °C	17	17	17	17	40	17	17	17	17	17	17	17	50	17	200	30
12.- PH	7.0	—	1.0	7.0	4.0	3.7	7.0	8.8	12.8	7.0	—	10	10.6	8.6	—	—

NOTAS
1.- TEMPERATURA EN °C Y PRESION EN KG/CM²
2.- 334.55 LB. DE SULFITO DE SODIO EN SOLUCION AL 11%
3.- EN CASO DE INTERRUMPIR EL REACTOR LA SOLUCION PARA AL TANQUE FB-04.
4.- EL BALANCE DE MATERIA NO INCLUYE LAS IMPUREZAS DE LOS REACTIVOS NI LAS PRODUCCIONES POR LA REACCION O EL SECADO.
5.- PRESION GENERADA EN EL SEMO DE LA REACCION EN EL REACTOR ES DE 8-9 KG/CM²
6.- OPERACION DEL REACTOR TIPO BATCH
7.- EFLUENTE A NEUTRALIZACION

IMP INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO
PLANTA PILOTO DE LIGNOSULFONATO DE SODIO
DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO DE LIGNOSULFONATO DE SODIO

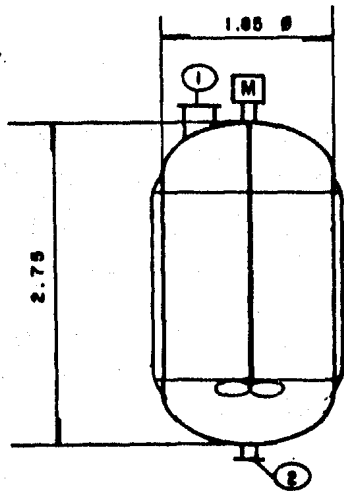
V.- CALCULO DEL EQUIPO PRINCIPAL DEL METODO SELECCIONADO.

PLANTA : III
LOCALIZACION : AREA III DEL IMP
CLAVE : DC-01 REACTOR SULFONADOR

SERVICIO : REACCION DE LIGNINA PARA FORMAR LIGNOSULFONATO DE SODIO
TIPO DE FLUIDO : LIQUIDO
FLUJO : 189.39 Kg /Hr.
TEMPERATURA : (OPERACION SUP 160 °C , INF 140 °C) (DISEÑO SUP. 250 °C INF 20 °C)
PRESION : OPERACION Kg/cm ² ABSL. 8-9 , DISEÑO 15 Kg/cm ²
DIMENSIONES : LONGITUD 2.75 m. , DIAMETRO 1.85 m

MATERIAL : ACERO INOXIDABLE S.A. 240 Gr. 316 PLACA
AGITADOR : MATERIAL -ACERO INOX. S.A. 240 Gr.316
TIPO IMPULSOR DUAL POTENCIA 15 H.P. VELOCIDAD 125 R.P.M.

BÓQUILLAS			
Nº	CANT.	SERVICIO	DIAMETRO
1	1	ENTRADA REACTIVOS	15"
2	1	SALIDA PRODUCTO	5"



ACOTACION : en m.
FECHA :
REVISION :

5.1 DIMENSIONAMIENTO DEL REACTOR SULFONADOR.

CALCULO Y ESPECIFICACION DEL REACTOR

$$V = \frac{\pi D^2 L}{4}$$

$$L/D = 1,5$$

$$L = \frac{3}{\pi} \frac{9V}{\pi}$$

$$D = \frac{3}{\pi} \frac{2,66 V}{\pi}$$

Si suponemos un reactor que maneje una tonelada de material:

Cap. Total = una tonelada = 1000 Kg

Densidad de la solución o mezcla de reacción = 1.16 g/c.c.

Volumen = 862 l.

50% V. como factor de seguridad = 431 l.

20% V. como obra muerta = 172.4 l.

por lo tanto el Volumen total = 1465.4 l = 51.74 ft³

$$L = \sqrt[3]{\frac{9 (51.74)}{\pi}} = 5.29 \text{ ft} = 1.61 \text{ m.}$$

$$D = \sqrt[3]{\frac{2.66 (51.74)}{\pi}} = 3.52 \text{ ft} = 1.07 \text{ m.}$$

Para el cálculo del espesor del recipiente (t) tomamos en cuenta las siguientes consideraciones:

Temperatura de Operación = 150°C

Presión de operación = 9 Kg/cm² 128 Lb/in²

En este caso usaremos Acero inoxidable SA 240 Gr 316 L (placa)

Eficiencia de las juntas = 0.85

Valor del esfuerzo = 15,000 psi

P = Presión máxima permisible en Psig.

Espesor = $t = \frac{P (\text{Radio Int})}{SE_j} + C_c$

$$= \frac{128 [0.5 (12) \text{ R.I.} + 0.125]}{15,600 (0.85) - 0.6 (128)} + 0.125$$

$$= \frac{128 (6 \text{ RI} + 0.125)}{13183} + 0.125$$

$$t = 0.36$$

Para el cálculo del peso del reactor tomamos en cuenta la siguiente ecuación:

$$P = \pi D L t \rho_{Ac}$$

$D =$ Diámetro del recipiente (ft)
 $L =$ Longitud del recipiente (ft)
 $t =$ Espesor del recipiente (ft)
 $\rho_{Ac} =$ Densidad del acero (lb/ft³)

en donde $\rho_{Ac} = 489 \text{ lb/ft}^3$

Peso de la pared (P_1)

$$P_1 = \pi D L t \rho_{Ac}$$

$$P_1 = \pi (3.52) (5.29) \frac{(0.36)}{12} (489)$$

$$P_1 = 858.17 \text{ lbs.}$$

Peso de las 2 Cabezas (P_2)

$$P_2 = 2\pi \left[\frac{D(12)}{2} \right]^2 (t) \left[\frac{\rho_{Acero}}{12^3} \right]^2$$

$$P_2 = 2\pi \left[\frac{3.52 (12)}{2} \right]^2 (0.33) \left[\frac{489}{.1728} \right]^2$$

$$P_2 = 571,038 \text{ lbs.}$$

$P_t =$ Peso total incluyendo (boquillas, cojinetes y aberturas) =

$$(P_1 + P_2) 1.15 = 1643,60 \text{ lb.}$$

Area de enchaquetamiento = 116,69 ft²

En base a estos resultados, se corrieron varios programas para calcular Longitud, Diámetro, Espesor, Area de enchaquetamiento y peso del recipiente para una capacidad de 1,2,3,4 y 5 toneladas.

Escogiéndose por conveniencia al Reactor enchaquetado para 5 toneladas.

Capacidad (ton)	D (ft)	L (ft)	t (in)	A (ft ²)	Peso ₁ (lb)	Peso ₂ (lb)	Peso _t (lb)	P _{agitador} (H.P.)	Velocidad agitador (R.P.M.)
1	3.52	5.29	0.36	116.69	858.17	571.17	1643.58	5	120
2	4.44	6.66	0.42	186.01	1591.86	1059.96	3049.59	7.5	100
3	5.08	7.63	0.46	243.63	2287.51	1519.71	4378.30	10	120
4	5.59	8.40	0.49	295.03	2945.53	1960.18	5641.56	10	120
5	6.02	9.05	0.52	342.31	3626.81	2412.53	6945.24	15	125

D = Diámetro

L = Longitud

t = Espesor

A = Area de enchaquetamiento

Peso₁ = Peso de las Paredes

Peso₂ = Peso de las Cabezas

Peso₃ = Peso total (Incluye (Peso₁ + Peso₂) + 15% por boquillas, aberturas y cojinetes

P = Potencia agitador

R.P.M. = Revoluciones por minuto.

BALANCE DE CALOR PARA EL REACTOR.

- Entalpia de la corriente de alimentaci3n

$$H_1' = Cp' (T_1 - T_1) = 0 \text{ Sistema adiabatico}$$

$$\neq 0 \text{ Sistema no adiabatico}$$

- Entalpia de la corriente de salida

$$H_2'' X_a + H_2' (1 - X_a) = Cp'' (T_2 - T_1) X_a + Cp' (T_2 - T_1) (1 - X_a)$$

- Energia absorbida por la reacci3n

$$\Delta H_r X_a.$$

POR LO TANTO BALANCE TOTAL DEL REACTOR.

Entrada = Salida + acumulaci3n + desaparici3n por reacci3n

$$\text{por lo tanto } \emptyset = [Cp'' (T_2 - T_1) X_a + Cp' (T_2 - T_1) (1 - X_a) + \Delta H_r X_a]$$

Cp' y Cp'' = Calores esp. medios de la corriente de alimentaci3n que no han reaccionado y de la corriente del producto completamente convertido.

H' y H'' = Entalpias de la corriente de alimentaci3n que no ha reaccionado y de la corriente de producto completamente convertido.

ΔH_r = Calor de reacci3n por mol de reactante a la entrada.

Componente	Masa (Kg)	% Masa	P.M.	η	\tilde{X}
Lignina seca	590.85	13.0	11,000	0.0537	2.71483×10^{-4}
Sulfito de Sodio	354.54	7.8	126.05	2.8127	0.01422
Formaldehido	227.27	5.0	30.05	7.5631	0.03824
Agua	<u>3372.71</u>	74.2	18.0	<u>187.3728</u>	<u>0.9743</u>
	$M_x = 4545.37$			$\eta_x = 197.8023$	1.0000

$$\bar{C}_p = X C_p + X_A C_{pA} + X_B C_{pB} + X_A C_{pA}$$

$$\begin{aligned} \bar{C}_p &= 2.71483 \times 10^{-4} [0.45] + 0.01422 [0.2602] + 0.03824 [0.28] + 0.9473 [1] \\ &= 0.96183 \frac{\text{cal}}{\text{gmol}^\circ\text{C}} \end{aligned}$$

$$\theta_t = (C_p'' (T_2 - T_1) X_A + C_p' (T_2 - T_1) (1 - X_A)) + \Delta H_r X_A$$

$$\begin{aligned} \theta_t &= (0.96183 \frac{\text{cal}}{\text{gmol}^\circ\text{C}} (150^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C}) * 0.87) + (0.855 (150^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C}) * 0.13) + \\ &+ \Delta H_r X_A \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_r X_A &= (E_a - R T) X_A = 22,000 \frac{\text{cal}}{\text{gmol}} - 1.987 \frac{\text{cal}}{\text{gmol}^\circ\text{C}} (25 + 273^\circ\text{K}) (0.87) \\ &= 18624.85 \frac{\text{cal}}{\text{g mol}} \end{aligned}$$

$$\text{Por lo tanto } \theta_t = 108.7829 + 14.4495 + 18624.85 = 18748.081 \frac{\text{cal}}{\text{g mol}}$$

$$\begin{aligned} \bar{M} &= 2.71483 \times 10^{-4} * 11,000 + 0.01422 * 126.05 + 0.0382 * 30.05 \\ &+ 0.9473 * 18 = 22.979253 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

$$\theta_t = 18748.081 \frac{\text{cal}}{\text{gmol}} * 4545.37 \text{ Kg} * \frac{\text{gmol}}{1000\text{g}} * \frac{1}{22.9792 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 3.70843 \times 10^9 \frac{\text{cal}}{\text{DIA}}$$

$$\text{Calor total } (\theta_t) = 14.716904 \times 10^6 \frac{\text{BTU}}{\text{DIA}}$$

PLANTA : III

LOCALIZACION : AREA III DEL IMP

CLAVE : SD-01 SECADOR POR ASPERSION

SERVICIO : SECADO DE LIGNOSULFONATO DE SODIO .

TIPO DE FLUIDO : MEZCLA LIQUIDO-SOLIDO

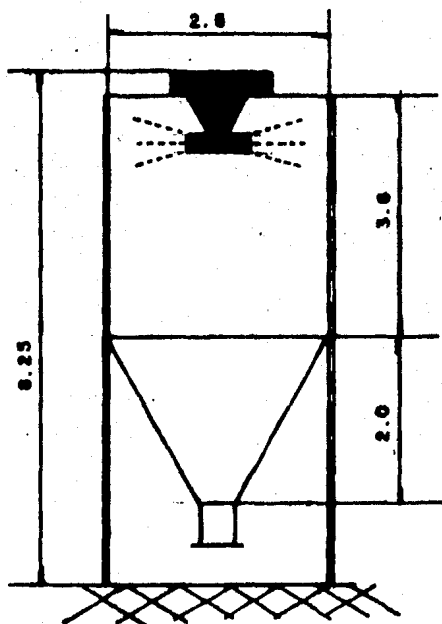
FLUJO : 41.66 Kg / Hr.

TEMPERATURA : OPERACION 200°C, DISEÑO 700°C

PRESION : OPERACION 1 Kg/cm², DISEÑO 4 Kg/cm²

DIMENSIONES : ALTURA LADO RECTO: 3.6 m.
ALTURA LADO CONICO: 2.0 m.
ALTURA TOTAL : 8.25 m.
DIAMETRO: 2.5 m. BASE CONICA A 60°

MATERIAL : ACERO INOXIDABLE TIPO 304



ACOTACION : en m.

FECHA :

REVISION :

5.2 DIMENSIONAMIENTO DEL SECADOR POR ASPERSIÓN.

Se consultó a la Compañía "Niro Atomizer de México" fabricante de secadores por aspersión., tomando como base las condiciones de operación, así como el tipo de sustancia a tratar en la alimentación, se formuló el tamaño y costo para el equipo haciendo referencia al boletín No. 71 de dicha compañía.

Se seleccionó un paquete Industrial de secadores por aspersión con atomizador rotatorio integrado, obteniéndose el secador en base a la siguiente secuencia.

Datos requeridos por la Compañía para obtener el equipo necesario:

Temperatura del aire a la entrada = 200°C

Capacidad de evaporación = 80 Kg/Hr de agua.

Por lo tanto el modelo de secador por aspersión que se recomendó - emplear es el SD-25-R, con atomizador de boquilla con un flujo de aire a través del dispersor de 2500 Kg/Hr a 200°C. con las siguientes dimensiones:

Altura lado recto: 3.6 m.

Altura lado conico: 2.0 m.

Altura total: 8.25 m.

Diámetro: 2.5 m.

Así mismo se hizo el siguiente algoritmo para obtener por calculo las dimensiones y especificaciones del secador:

Objetivo: Diseñar un secador por aspersión con capacidad para secar 1000 Kg/día de lignosulfonato de sodio.

Consideraciones: Se alimenta una solución acuosa de lignosulfonato con las siguientes características:

- 10 gr/100 cm³

- Densidad = 1.16 gr/cm³

- Temperatura de alimentación = 20°C

- Temperatura del aire de secado = 200°C

- Humedad del producto = 3-4 %

- Diámetro del producto = 40 μ m.

- Día de operación 21 Hrs.

- Pérdidas por fugas a la atmósfera = 1.5%

BALANCES DE MATERIA Y ENERGIA:

Cantidad de agua a evaporar

$$\frac{1000 \text{ Kg/día} \times 1 \text{ día} / 24 \text{ hr}}{X \text{ Kg/hr. de agua}} = 0.10 \text{ peso/volumen}$$

$$X = 476.19 \text{ Kg/Hr de agua}$$

Calor necesario en el secado (Q) es la suma de varios calores, considerando además que el agua que se evapora de la solución es igual al agua que gana el aire, se obtiene la siguiente ecuación:

$$Q = w (1+r) \left[\frac{0.24 + 0.46 M_1}{(1+r)} (t_2 - t_0) + 0.46 (t_2 - t_f) + f (C_p M_2) \right]$$

$(t_p - t_f)$
M1-M2

Tomando las condiciones promedio de la ciudad de México para el aire:

Temperatura Max. de secado = 200 (°C)

Cp = 0.35 (BTU/lb °F)

Pérdidas de calor por radiación (r) = 10%

H = 1000 (BTU/lb)

f = 1.16 g/cm³

Tensión superficial = 57.5 Dínas/m.

Para conocer la cantidad de aire necesario para el secado se necesita resolver el siguiente algoritmo:

- 1.- $H_2 = \frac{71,102}{G} + 0.0058$
 - 2.- $Q = 192.42 \frac{(331.4)}{(H_2 - 0.0058)}$
 - 3.- $t_2 = Q - 930,090.16 + \frac{11,660.08}{H_2 - H_1}$
- $$\frac{192.42 + 401.22 (H_2 - H_1)}{(H_2 - H_1)}$$

4.- En la carta psicométrica se busca H_2 , t_2 si el punto se localiza debajo de la curva de saturación el resultado es correcto.

El resultado como mejores condiciones resultó ser:

$$= 1400 \frac{\text{lb aire seco}}{\text{Hr}}$$

Hr

$$Q = 1,255.566 \text{ (BTU/hr)}$$

$$H_2 = 0.057 \text{ (lb } H_2O \text{ / lb aire seco)}$$

$$t_2 = 132.5 \text{ (}^\circ\text{F)}$$

$$\text{Humedad relativa} = 52\%$$

Las dimensiones de la cámara de secado, están determinadas por los volúmenes de gas y polvos que se manejarán, con un cálculo aproximado se obtiene:

$$Vt = 95,000 \text{ (ft}^3\text{/hr)}$$

El tiempo de secado se calcula con la siguiente ecuación:

$$Q = 50 \frac{\sqrt{L}}{S} = 50 \frac{\sqrt{0.9}}{0.1} = 150 \text{ seg}$$

S.J. Friedman y F.G. Marshall, Jr. presentan una tabla con especificaciones para discos atomizadores, se seleccionó el disco No. 10 - cuyas especificaciones son:

Tipo V No. 74 - 75

radio = 0.214 ft

con 24 salidas por disco

y de la gráfica del mismo artículo se recomienda tener un secador de diámetro.

$$D = 11 \text{ ft}$$

El volumen del secador es:

$$V \text{ secador} = 95,000 \text{ (ft}^3\text{/hr)} \times 150 \text{ seg} \times \frac{1 \text{ hr}}{3600 \text{ seg}} = 3958 \text{ (ft}^3\text{)}$$

Considerando que la forma del secador es cilíndrica con base cónica de 60°

$$V = 0.7854 D^2 (h' + 0.2886 D) \quad D, h' \text{ en ft.}$$

donde:

$$h' = h \text{ cilindro} + h \text{ cono}$$

$$\text{por lo tanto, } h = \frac{3958}{0.7854 D^2} - 0.2836 D = 38.52 \text{ ft} = 11.74 \text{ m.}$$

Peso de las dos cabezas:

$$w = m \frac{(OD + OD/24 + at)^2 t}{4}$$

$$w = 0.283 \frac{(227 + 227/24 + 2 (0.324))^2}{4} 0.324$$

$$w = 4048.62 \text{ lb.}$$

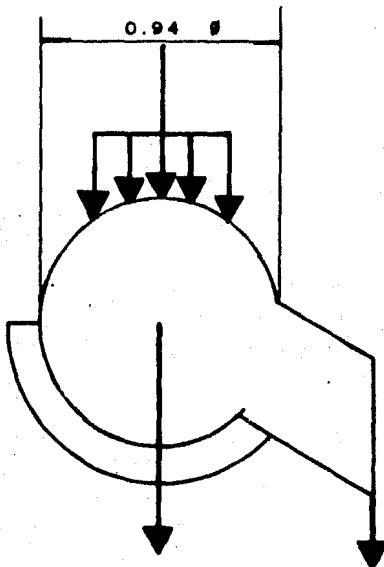
Peso total incluyendo 15 % del peso total por boquillas, aberturas y cojinetes:

$$P_t = (4048.62 + 14800.84) 1.15 = 21,676.88 \text{ lb.}$$

PLANTA : III
LOCALIZACION : AREA III DEL IMP
CLAVE : FD-01 FILTRO ROTATORIO

SERVICIO : FILTRACION DE MEZCLA QUE CONTIENE LIGNINA PURIFICADA
TIPO DE FLUIDO : MEZCLA SOLIDO-LIQUIDO.
FLUJO : 238.81 Kg / Hr
TEMPERATURA : OPERACION 20 °C, DISEÑO 40 °C
PRESION : OPERACION 0.8 Kg/cm ² , DISEÑO 1.4 Kg/cm ²
DIMENSIONES : (DIAMETRO DEL TAMBOR 0.94) (AREA DE FORMACION DE LA TORTA 0.2405 m ²) (AREA DEL TAMBOR 0.6869 m ²)
VELOCIDAD DE ROTACION DEL TAMBOR : 1.75 r. p. m.

MATERIAL : ACERO INOXIDABLE SA-240 Gr 316 L PLACA



ACOTACION : en m.
FECHA :
REVISION :

5.3 DIMENSIONAMIENTO DEL FILTRO ROTATORIO.

Tiempo de formación de la torta = 20 seg.

Espesor de la torta = $1/3'' = 0,0277 \text{ ft}$.

Angulo de sector de formación = 126°

a).- Velocidad de rotación del tambor.

$$\text{R.P.M.} = \frac{(126) (60)}{(12) (360)} = 1.75 \text{ rev./min} = 105 \frac{\text{rev.}}{\text{Hr.}}$$

b).- Cálculo del área del tambor

base = 60 min.

Cantidad de licor alimentado al filtro =

$$3821 \text{ Kg} \times \frac{\text{día}}{16 \text{ Hr.}} = 238.81 \frac{\text{Kg}}{\text{Hr.}} = 526.57 \frac{16}{\text{Hr.}}$$

Día de trabajo = 16 Hr.

Densidad del licor = 1.12 g/cm^3

Area requerida/unidad de tiempo:

$$\frac{526.57 \text{ lb/Hr.}}{69.92 \frac{\text{lb}}{\text{ft}^3} \times 0.0277 \text{ ft}} = 271.8 \text{ ft}^2/\text{hr.}$$

Area requerida = Area de formación de la torta x No. rev./Hr.

$$\text{Area de formación de la torta} = \frac{271.8}{105} = 2.588 \text{ ft}^2$$

$$\text{Area del tambor} = 2.588 \frac{(360^\circ)}{126^\circ} = 7.39 \text{ ft}^2$$

$$S = \pi r^2 \text{ por lo tanto } r = \left(\frac{S}{\pi} \right)^{1/2} = \left(\frac{7.39}{3.14} \right)^{1/2} = 1.53 \text{ ft.}$$

$$\text{Diámetro del tambor} = 2r = 3.07 \text{ ft} = 0.9359 \text{ m.}$$

PLANTA : III

LOCALIZACION : AREA III DEL IMP

CLAVE : FA-01 TANQUE DE PURIFICACION

SERVICIO : TANQUE DE PURIFICACION DE LIGNINA POSICION : VERTICAL

TIPO DE FLUIDO : MEZCLA LIQUIDO-SOLIDO

FLUJO : 157.1 Kg/Hr $\rho = 1.05 \text{ g/cm}^3$

TEMPERATURA : OPERACION 25°C , DISEÑO 40°C

PRESION : OPERACION 0.8 Kg/cm^2 DISEÑO 1.4 Kg/cm^2

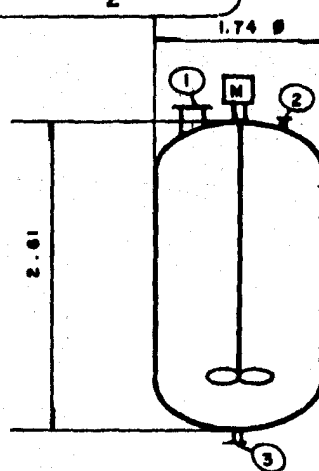
DIMENSIONES : LONGITUD 2.61 m DIAMETRO 1.74 m

MATERIAL : ACERO INOXIDABLE SA-240 Gr. L PLACA 316

POTENCIA DEL AGITADOR : 10 HP VELOCIDAD : 120 r.p.m.

BOQUILLAS

No.	CANT.	SERVICIO	DIAMETRO
1	1	CARGA DE LIGNINA CRUDA	10"
2	1	CARGA DE AGUA Y ACIDO SULFURICO	2"
3	1	DESCARGA	2"



ACOTACION : en m.

FECHA :

REVISION :

5.4 DIMENSIONAMIENTO DEL TANQUE DE PURIFICACION DE LIGNINA.

CALCULO PARA EL DISEÑO DEL EQUIPO

Volumen a manejar = 3639.14 lt = 128.50 ft³

Agregaremos 50% del volumen por factor de seguridad

más un 20% por obra muerta = 89.95 ft³

por lo tanto el Vol. total = 218.45 ft³

Se considera un L/D = 1.5

$$L = \sqrt[3]{\frac{9V}{\pi}}$$

$$D = \sqrt[3]{\frac{2.66 V}{\pi}}$$

$$L = \sqrt[3]{\frac{9(218.45)}{\pi}}$$

$$D = \sqrt[3]{\frac{2.66 (218.45)}{\pi}}$$

$$L = 8.55 \text{ ft} = 2.61 \text{ m.}$$

$$D = 5.69 \text{ ft} = 1.74 \text{ m.}$$

ESPECIFICACIONES DEL EQUIPO

Se utilizará acero inoxidable SA 240 Gr. L. placa

Temperatura de operación = 25°C

Presión de operación = 0.80 Kg/cm² = 11.31 lb/in²

El factor de corrosión permisible = 1/8 in

Para este tipo de material la eficiencia de la junta es = 0.85

El esfuerzo permisible del material es = 15,600 lb/in²

El espesor (t) calculado será:

$$t = \frac{(\text{radio interno}) P}{S E_j - 0.6 P} + C$$

$$t = \frac{11.31 (5.69) (12) (0.5) + 0.125}{(15,600) (0.85) - 0.6 (11.31)}$$

$$t = 0.154 \text{ in}$$

Densidad del material = 489 lb/ft³

Peso de la pared = $\pi (5.69) (8.55) (0.154) (489) = 959.13 \text{ lb}$

Si tenemos que colocar cabezas hemisféricas

El peso total de las 2 cabezas será:

$$2 \left(\frac{5.69 (12)^2}{2} (0.154) \frac{489 (2)}{(12)^3} \right) = 638.3 \text{ lb}$$

Peso total incluyendo el 15% de incremento por boquillas, aberturas, cojinetes.

$$Pt = (959.13 + 638.3) \text{ lb} (1.15) = 1837 \text{ lb.}$$

En base a la pag, 791 f.ig. 15-37 del Peters
Se propone agitador de 10 HP, con 120 R.P.M.

BALANCE DE ENERGIA PARA EL TANQUE DE PURIFICACION
DE LIGNINA

Para el tanque de purificación de lignina,

$$H \text{ mezcla} = \tilde{X}_a \Delta H_a + \tilde{X}_b \Delta H_b + \tilde{X}_c \Delta H_c$$

	m (Kg)	M	η	m (lb)
a = H ₂ SO ₄	152.64	98	1.55755	336.5712
b = Lignina cruda	2245.46	11,000	0.20413	4950.3086
c = Agua	5389.52	18	<u>299.4177</u>	11881.658
			301.17945	

$$\Delta H_a = 336.5712 (0.35) (303-293) = 1177.9992$$

$$\Delta H_c = 11881.657 (1) (303-293) = 118816.57$$

$$\Delta H_b = 4950.3086 (0.28) (303-293) = 13860.864$$

$$C_p = \left[\frac{\text{BTU}}{\text{lb}^\circ\text{F}} \right] \quad X_a = 0.0051715$$

$$t = [^\circ\text{F}] \quad X = 0.000677768$$

$$m = [\text{lb}] \quad X_c = 0.9941504$$

$$H_m = (.0051715) (1177.9992) + (0.000677768) (12860.864) + (0.9941504) (118816.57) = \underline{118\,137.03} \text{ Btu/Dla.}$$

$$C_p. \text{ Licor negro} = 0.855 - 0.91$$

$$C_p. \text{ Solidos L.N.} = 0.28$$

$$C_p. \text{ Sulfato sodio} = 0.23$$

$$C_p. \text{ agua} = 1 \frac{\text{cal}}{\text{gm}^\circ\text{C}} = 18 \frac{\text{cal}}{\text{gmol}^\circ\text{C}}$$

$$C_p. \text{ Sulfito sodio} = 0.2602 \frac{\text{cal}}{\text{gm}^\circ\text{K}}$$

$$C_p. \text{ Formaldehido} = 0.28$$

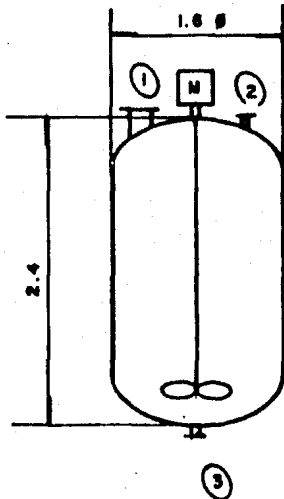
$$C_p. \text{ Lignina} = 0.45$$

PLANTA : III
LOCALIZACION : AREA III DEL IMP
CLAVE : FA-02 TANQUE DE DISOLUCION

SERVICIO : TANQUE DE DISOLUCION DE SULFITO DE SODIO POSICION VERTICAL
TIPO DE FLUIDO : SOLIDO - LIQUIDO DENSIDAD 1.11 g/cm ³
FLUJO : 130.67 kg / hr.
TEMPERATURA : OPERACION 25 °C , DISEÑO 40 °C
PRESSION : OPERACION 0.8 kg/cm ² , DISEÑO 1.4 kg/cm ²
DIMENSIONES : LONGITUD 2.4 m DIAMETRO 1.6 m

MATERIAL : ACERO INOX. SA. 240 Gr. L PLACA 316
AGITADOR : POTENCIA 10 HP VELOCIDAD 120 RPM

BOQUILLAS			
No.	CANT.	SERVICIO	DIAMETRO
1	1	CARGA DE SULFITO DE SODIO	10"
2	1	CARGA DE AGUA	2"
3	1	DESCARGA	2"



ACOTACION : en m.
FECHA :
REVISION :

5.5 DIMENSIONAMIENTO DEL TANQUE DE DISOLUCION DE SULFITO DE SODIO.

Carga de Agua.

Volumen = 2759.1 l.

masa = 2759.1 Kg.

densidad = 1.0 g/cm³

Si elegimos una bomba de 50 lpm.

$$Q = \frac{2759.1 \text{ l}}{50 \text{ lpm}} = 55.182 \text{ min.}$$

Carga de Sulfito de sodio.

Costales de 50 Kg.

Cantidad: 354.54 Kg.

Q = 3 min.c/costal 50/3 = 16.67 Kg/min.

Tiempo = $\frac{354.54 \text{ Kg}}{16.67 \text{ Kg/min.}}$ = 21.27 min.

Cálculo para el Diseño de Equipo.

Carga 3113.64 Kg. Soln.

densidad = 1.1146 g/cm³

$$3113.64 \text{ Kg} \times \frac{1 \text{ l}}{1.1146 \text{ Kg}} = 2793.5 \text{ l.}$$

$$V = \frac{2793.5 \text{ l.}}{28.317 \text{ l/ft}^3} = 98.65 \text{ ft}^3$$

$$L/D = 1.5$$

Agregar 50% V por factor de seguridad = 49.3 ft³

Agregar 20% V por obra muerta = 19.73 ft³
 167.68 ft³

$$L = \sqrt[3]{\frac{9 V}{\pi}}$$

$$D = \sqrt[3]{\frac{2.66 V}{\pi}}$$

$$L = \sqrt[3]{\frac{9 (167.68)}{\pi}}$$

$$D = \sqrt[3]{\frac{2.66 (167.68)}{\pi}}$$

$$L = 7.8317 \text{ ft.}$$

$$D = 5.2168 \text{ ft.}$$

$$L = 2.3877 \text{ m.}$$

$$D = 1.5905 \text{ m.}$$

ESPECIFICACIONES DEL EQUIPO

Se utilizará acero inoxidable 304 (SA-240)

Temperatura de operación = 25°C

Presión de operación = 0.78 Kg/cm² = 11.17 lb/in²

Factor de corrosión = 1/8 in.

Para este tipo de material la eficiencia de junta = 0.85

Esfuerzo permisible = 10.500 lb/in²

$$t = \frac{P (\text{radio interno})}{S \text{ Ef.} - 0.6 p} + C_c$$

$$t = \frac{(11.17) (5.2168) (12) (0.5) + 0.125}{(10\,500) (0.85) - (0.6) (11.47)}$$

$$t = 0.1653 \text{ in.}$$

densidad del material = 489 lb/ft³

peso de la pared = $(\pi D L t)$ (densidad del material)

$$= \pi (5.2168) (7.8317) \frac{(0.1654) (489)}{12} = 865.11 \text{ lb.}$$

Superficie cabeza hemisférica

$$\text{peso de las dos cabezas} = 2\pi \left[\frac{D \times 12}{2} \right]^2 (t) \left(\frac{\rho}{(12)^3} \right) (2)$$

$$= 2 \frac{(5.2168) (12)^2}{2} (0.1654) \frac{489}{(12)^3} (2)$$

$$= 576.26 \text{ lb.}$$

Peso total incluyendo 15% de incremento por boquillas, aberturas,

cojinetes = (865.11 + 576.26) 1.15

$$= 1,657.57 \text{ lb.}$$

* Se propone agitador = 10 H.P. Velocidad = 120 R.P.M.

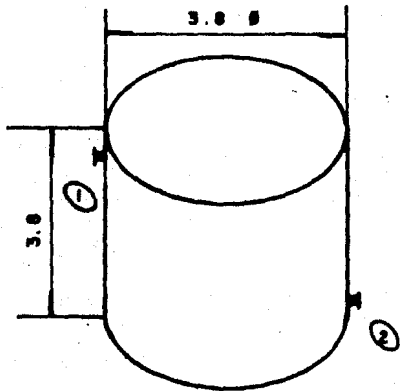
* PETER'S Plant Design and Economics for Chemical Engineers

Pag. 761 Fig. 15-37

PLANTA : III
LOCALIZACION : AREA III DEL IMP
CLAVE : FB-04 TANQUE DE ALMACENAMIENTO
POSICION: VERTICAL
SERVICIO: TANQUE DE ALMACENAMIENTO PRODUCTO DE REACCION
TIPO DE FLUIDO : MEZCLA LIQUIDO-SOLIDO DENSIDAD: 1.16 g/cm ³
FLUJO: 189.39 Kg/Hr.
TEMPERATURA : OPERACION 40° C , DISEÑO 20° C
FRESION : OPERACION 1.44 kg/cm ² , DISEÑO 2.4 kg/cm ²
DIMENSIONES : LONGITUD 3.8 m., DIAMETRO 3.8 m.
CAPACIDAD : 43.1 m ³

MATERIAL : ACERO INOXIDABLE S. A. 240 Gr. L PLACA 316

BOQUILLAS			
No	CANT.	SERVICIO	D.
1	1	ENTRADA DE MEZCLA LIGNOSULFONICO	2"
2	1	SALIDA DE MEZCLA LIGNOSULFONICO	2"



ACOTACION : en m.
FECHA :
REVISION :

5.6 DIMENSIONAMIENTO DEL TANQUE DE ALMACENAMIENTO PRODUCTO DE REACCION

$$4545.45 \text{ Kg} * \frac{1 \text{ l}}{1.16 \text{ Kg}} = 3918.49 \text{ l.}$$

$$3918.49 \text{ lt} * 10 \text{ días} = 39184.9 \text{ l.}$$

$$+ 10\% \text{ F.S.} = 43103.41 \text{ l.} = 1522 \text{ ft}^3$$

Si suponemos $L/D = 1$

$$D = \sqrt[3]{\frac{4\sqrt{V}}{\pi}} = \sqrt[3]{\frac{4(1522)}{\pi}} = 12.47 \text{ ft}$$

$$L = 12.47 \text{ ft}$$

$$P = \frac{\rho h}{144} = \frac{1.0 * 62.4 * 12.47}{144} = 5.4 \frac{\text{lb}}{\text{in}^2}$$

$$Pd = P * 2.5 = 13.51 \frac{\text{lb}}{\text{in}^2}$$

ESPECIFICACION DEL EQUIPO

Se usará acero inoxidable SA 240 Gr 315 L

Valor al esfuerzo 15,600 psi.

Temperatura de operación = 50°C

$$Pd = 13.51 \text{ lb/in}^2$$

Eficiencia de la junta = 0.85

Factor de Corrosión = 1/8 in.

$$T = \frac{P (\text{radio interno})}{S E_j - 0.6 P} + C_c$$

$$T = \frac{13.51 (12.47 (12) 0.5 + 0.125)}{15,600 (0.85) - 0.6 (13.51)} + 0.125$$

$$T = \frac{1012.50}{13,260 - 8.10} + 0.125 = 0.2014 \text{ in}$$

$$\text{Densidad} = 489 \text{ lb/ft}^3$$

$$\begin{aligned} \text{Peso de la pared} &= \pi (12.47) (12.47) \frac{(0.2014)}{12} (489) \\ &= 4009.31 \text{ lbs.} \end{aligned}$$

Peso de las 2 cabezas:

$$w = \rho_m \pi \frac{(0.0 + 0.0/24 + at)^2}{4} t$$

$$w = 0.283 \pi \frac{(150 + 150/24 + 2 (0.2014))^2}{4} 0.2014$$

$$w = 0.283 \pi \frac{(156.65)^2}{4} 0.2014$$

$$w = 1098.53 \text{ lb.}$$

Peso total incluyendo 15% al peso total por boquillas, aberturas y cojinetes.

$$Pt = (4009.31 + 1098.53) (1.15) = 5,874 \text{ lbs}$$

PLANTA : III

LOCALIZACION : AREA III DEL IMP

CLAVE : FB-01 TANQUE DE ALMACENAMIENTO

SERVICIO : TANQUE DE ALMACENAMIENTO DE AGUA POSICION : VERTICAL

TIPO DE FLUIDO : LIQUIDO DENSIDAD : 1.0 g/cm³

FLUJO : 568.33 Kg / Hr.

TEMPERATURA : OPERACION 25 °C , DISEÑO 40 °C

PRESION : OPERACION 1.44 kg/cm² , DISEÑO 2.4 kg/cm²

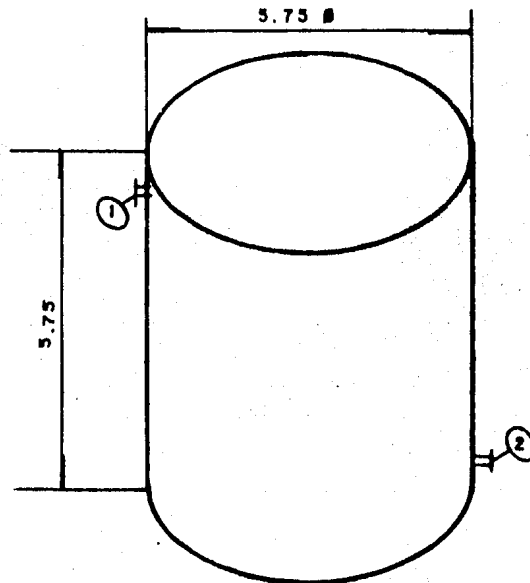
DIMENSIONES : LONGITUD 5.75 m. DIAMETRO 5.75 m

CAPACIDAD 150 m³

MATERIAL : ACERO AL CARBON 285 Gr. C

BOQUILLAS

No	CANT.	SERVICIO	DIAMETRO
1	1	ENTRADA DE AGUA	2"
2	1	SALIDA DE AGUA	2"



ACOTACION : en m.

FECHA :

REVISION :

5.7 DIMENSIONAMIENTO DEL TANQUE DE ALMACENAMIENTO DE AGUA.

Cálculo para el diseño del equipo,

$$13640 \text{ lt/día (10 días/semana)} = 136408 \text{ lt/10 días}$$

Si agregamos el 10% del volumen como factor de seguridad = 150,000 lt/10 días

$$= 150 \text{ m}^3$$

$$= 5296.61 \text{ ft}^3$$

Si suponemos $L/D = 1$

$$D = \sqrt[3]{\frac{4V}{\pi}} = \sqrt[3]{\frac{4(5296.61)}{\pi}} = 18.89 \text{ ft}$$

$$P = \frac{\rho h}{144} = \frac{1.0 \times 62.4 \times 18.89}{144} = 8.18 \text{ lb/in}^2$$

Por lo tanto la presión de diseño es $P_d = P \times 2.5 = 20.46 \text{ lb/in}^2$

ESPECIFICACION DEL EQUIPO

Se usará acero al carbón SA 285 Gr. C.

Valor del esfuerzo = 13,700 psi.

Temperatura de operación = 25°C

Presión de diseño = 20.46 lb/in² = 1.44 Kg/cm²

Eficiencia de la junta = 0.85

Factor de corrosión = 1/8 in

Espesor:

$$t = \frac{P (\text{Radio interior})}{SE_j - 0.6 P} + C_c$$

$$t = \frac{20.46 (18.89 \times 12 \times 0.5) + 0.125}{13,700 (0.85) - 0.6 (20.46)} + 0.125 = 0.324 \text{ in}$$

Cálculo del peso del recipiente:

Densidad del acero = 489 lb/ft³

Peso de la pared = $\pi L/D (t/12)$ (Densidad del acero)

$$= \pi (18.89 \times 18.89 (0.324/12)) (489)$$

$$= 14,800.84 \text{ lb.}$$

VI. - EVALUACION ECONOMICA.

6.1 DETALLE DE LA EVALUACION DEL COSTO DEL EQUIPO

REACTOR DE SULFONACION

Capacidad (ton)	Peso total (lb)	Acero Carbón		Factor 3.0
		Costo Dls. -0.34	(Acero Inox.316) -0.34	
5	6945.24	50 (wr)	2.5(50) (wr)	\$ 128,690.02
				\$ 42,896.65
				\$ 17,158.66

Basandonos en la tabla 6 del cap. 13, Peters Timmerhaus., el costo de recipientes a presión, incluyendo boquillas, aberturas y chaquetas en dólares por libra de peso de la unidad fabricada en acero al carbón es = $50 (wr)^{-0.34}$

SECADOR POR ASPERSION.

De la figura. 15-29 folleto Niro Atomizer de México, para un diámetro de 11 ft, el costo de instalación del secador = \$ 190,000.00

FILTRO ROTATORIO

Material acero inoxidable

Area de filtrado = 7.45 ft^2

Costo: 22,500 dls por 1.25 = 28,125

1.25 = factor por usar acero inoxidable 316

TANQUE DE PURIFICACION DE LIGNINA.

Material Acero Inoxidable 304

Capacidad: $121 \text{ ft}^3 = 900 \text{ Gal.}$

Costo: 12,500 dólares

Incluye agitador.

TANQUE DE MEZCLADO.

Material acero inoxidable 304

Capacidad = 662.85 Gal.

Costo = 10,500 dólares

Incluye agitador.

TANQUE DE ALMACENAMIENTO DE PROCESO.

Capacidad = 43,102.49 litros = 11,387.71 Galones.

Material = Acero Inoxidable

Costo = \$ 11,200.00 Dólares

TANQUE DE ALMACENAMIENTO DE AGUA

Material Acero al Carbón

Capacidad = 39,623.93 Galones

Costo = \$ 29,000 Dólares

TANQUE DE ALMACENAMIENTO DE FORMALDEHIDO.

Capacidad = 14 ft³ = 104.75 Galones.

En este caso usaremos 5 recipientes de vidrio (240 litros) con un costo aproximado de \$ 100.00 Dólares.

TANQUE DE ALMACENAMIENTO PARA ACIDO SULFURICO.

Capacidad = 5 ft³ = 141.60 litros = 37.41 Galones.

En este caso también se usaran 5 recipientes de 200 litros con un costo de \$ 200.00 Dólares.

6.2 CALCULO DE LA INVERSION TOTAL DE LA PLANTA

Equipos principales	Costo \$ (U.S.)	Costo \$ (México)
Reactor (5 ton.Capac.)	128,689.90	64'344,950.00
Secador aspersion	190,000.00	95'000,000.00
Filtro rotatorio	14,000.00	7'000,000.00
Tanque de balance (c/agit.)	10,600.00	5'300,000.00
Tanque de mezclador (c/agit.)	3,100.00	1'550,000.00
Tanque de Almac.agua	23,400.00	11'700,000.00
Tanque Almac. proceso	11,200.00	5'600,000.00
Tanque Almac. CH ₂ O	500.00	250,000.00
Tanque Almac. H ₂ SO ₄	1,000.00	500,000.00
	<u>382,489.90</u>	<u>191'244,950.00</u>

COSTOS DIRECTOS DE LA PLANTA.

E = Costo de Equipo = 382,489.90

0.39E = Instalación de equipo = 149,171.06

0.13E = Instrumentación = 49,723.68

0.31E = Tubería = 118,571.86

0.10E = Equipo eléctrico = 38,248.99

0.29E = Edificios y Servicios = 110,922.07

0.10E = Acondic. Terreno = 38,248.99

0.55E = Servicios = 210,369.44

0.06E = Terreno = 22,949.39

Sub-Total 1'120,695.38

Costos Indirectos.

0.32 E = Ingeniería y Supervisión = 122,396.77

0.34 E = Gastos de Construcción = 130,046.56

Sub-Total 252,443.32

A = Costos Directos + Costos Indirectos = 1'373,138.90

0.10 A = Imprevistos = 137,313.89

0.05 A = Contratistas = 68,656.94

Inversión Capital Fijo Encontrado 1'510,452.79

Capital de trabajo (15% capital total) = 266,550.49

Inversión Capital Total

$$1'510,452.79 + 0.15 X = X$$

$$1'510,452.79 = 0.85 X$$

$$X = \frac{1'510,452.79}{0.85} = 1'777,003.28$$

6.3 ESTIMACION DEL COSTO TOTAL DEL PRODUCTO (BASE ANUAL).

Costos de Manufactura.

A).- Costos Directos de Producción.

1.- Materia Prima.

Concepto:	Costo Unitario	Demanda anual	Costo anual
Lignina	\$ 10.00/Kg	402,073.00 Kg	\$ 4'020,730.00
H ₂ SO ₄	\$ 24.00/Kg	9,223.55 Kg	\$ 221,365.20
Na ₂ SO ₃	\$261.95/Kg	129,407.10 Kg	\$ 33'898,189.85
CH ₂ O	\$275.62/Kg	107,839.25 Kg	\$ 29'725,889.26
Agua	\$ 0.10/ Kg	2'996,201.05 Kg	\$ <u>299,620.10</u>
			\$ 68'165,794.30

2.- Labor de operación	
8 operarios \$ 21,333.00/Día	\$ 7'786,666.00
3.- Supervisión Directa	
4 Supervisores \$ 16,000.00/Día	\$ 5'840,000.00
4.- Mantenimiento y Reparación	\$ 15'104,524.00
5.- Suministros de operación	\$ 3'776,131.97
6.- Cargas de Laboratorio	\$ 4'000,000.00
B.- Cargos Fijos	Costo Anual
1.- Depreciación	\$ 75'522,635.00
2.- Impuestos Locales	\$ 30'209,055.00
3.- Seguros	\$ 1'510,452.79
C.- Costos Generales de la planta	
Incluye; Conservación General de la planta, Nómina General, empaque, servicios medicos, Laboratorios y facilidades de Almacenamiento.	\$ 4'671,600.00
II.- Gastos Generales.	
1.- Gastos Administrativos	\$ 1'167,000.00
2.- Distribución y Costos de Ventas	\$ 2'000,000.00
3.- Costos de Investigación y desarrollo	\$ 10'000,000.00
4.- Financiamiento (dinero prestado).	\$ 71'080,000.00
III.- Costo Total del Producto	\$ 300'833,857.30
	<hr/> <hr/>
Costo Unitario \$ <u>300'833,857.30</u> = \$ 824.20/ Kg	
365 000 Kg.	

VII. CONCLUSIONES.

El presente trabajo forma parte del programa implementario por el Instituto Mexicano del Petróleo, referente a la Substitución de Importaciones en la Industria Mexicana y analizándolo en forma conjunta se puede concluir lo siguiente:

1. El estudio de la estructura de la lignina no ha sido definido correctamente - a pesar de que se le han practicado estudios exhaustivos.
2. La instalación de una planta de esta naturaleza se debe situar en las cercanías de una planta Productora de Celulosa y papel debido a la proximidad en cuanto al suministro de materia prima que en este caso es el licor negro.
3. De el análisis económico se observa que el precio unitario del producto obtenido esta por encima del precio unitario del producto importado, resultando - inconveniente invertir en una planta de este tipo, siendo más recomendable -- trabajar en la forma que lo hace actualmente el Instituto Mexicano del Petróleo, estableciendo contratos con diferentes Industrias Nacionales que elaboran y transforman productos útiles y necesarios para un mejor desarrollo de - la Economía Nacional.
4. Trabajando en la forma que se menciona en el punto anterior, se evitan Com---pras Costosas de equipo, fuerza de trabajo innecesaria, disminuyendo en forma considerable los costos de producción, repercutiendo a su vez en una baja considerable en el precio unitario del Lignosulfonato de Sodio.
5. La manufactura de este producto presenta las siguientes ventajas; por una parte se obtiene una considerable disminución en la contaminación ambiental que provocan estos efluentes y por la otra se obtiene un virtual aprovechamiento como materia prima en la obtención de compuestos que son de gran importancia en la Industria Petrolera misma que en estos momentos atraviesa por una etapa difícil en la vida Económica Nacional, es por lo anterior que el presente estudio representa un camino para lograr un México mejor.

VIII.- BIBLIOGRAFIA.

LITERATURA CITADA.

- (1) Aulin-Erdtman, G. and Hegbom, L. "Svensk Papperstidn" (1958), p.61,187.
- (2) A. Bjorkman, "Svensk Papperstidn". (1957), p.60, 158.
- (3) Arthur W. Mc Cray and Frank W. Cole, "Tecnologla de la perforaci3n de pozos Petroleros" Cla. Ed. Continental, p. 102-142.
- (4) Alvarado Barcenas, Quintero L3pez, Tesis "Metodologla para el dise1no de Secadores por Aspersi3n", (1985) - U.N.A.M., M3xico.
- (5) Anuario Estadistico de Comercio Exterior, "Relaci3n de Compa1as en M3xico importadoras de lignosulfonatos", fracci3n arancelaria 300 GA 002., Instituto Mexicano - de Comercio Exterior, (1985). M3xico, D. F.
- (6) Arkadie Pikulik and H3ctor Olaz "Cost Estimating for - major process equipment chemical engineering". octubre 10, (1977). p. 106-122.
- (7) A.E. Kuridge "Evaluate Project Cost Factors" Hydrocarbon processing, july (1982). p. 203-210.
- (8) B. Holmberg, "Svensk kem. Tid"., (1935) p. 57, 257.
- (9) B.C. Tilghman "British Patent 2924" (1866)
- (10) B.D. Bogomolov, "Gidroliz. i lesoklim prom.9"., (1956) No. 5,15.
- (11) C. Schuarch, "J. Am. Soc"., (1952), 74, 5061.
- (12) C. Earl Libby "Ciencia y Tecnologla sobre pulpa y papel" Cla. ed. Continental., (1985). Tomos 1 y 2
- (13) C.E. Silverblatt, Risbud Hemant, Frank M. Tiller "Batch, Continuous Processes for cake filtration, chemical Engineering", April 29 (1974)'. , p. 127-136
- (14) Crane "Flow of fluids"., (1964), Chicago, Illinois.

- [15] E. Adler, "Chim. Biochim. Lignina, Cellulose, Hemicelluloses". Actes symp. Intern. Grenoble. France (1964). p. 73
- [16] E. Hagglund, "Nolzchemie, Academic-publishers" Leipzig (1939).
- [17] Erich Adler and Erich Karl Mauritz, "Method of producing water soluble products from black liquor lignin" United States patent office, June 1, (1954). No. 2, 113, 680.
- [18] Ernest E. Ludwig, "Applied process design for chemical and -- Petrochemical plants". Vol.1 and 2, Second Ed., Gulf publishing Company. (1977), p. 1-46, 181-187.
- [19] Friedrich Emil Brauns and Dorothy Alexandra Brauns, "The Chemistry of Lignin". Supplement volume, Covering the literature for - the years 1949 - 1958., (1960). p. 173-223 y 313-375.
- [20] Frank J. Ball. "Chemistry of lignin and its applications" presented to APPA and TAPPI Research Conference. Torrytown, New York, October 15 (1965).
- [21] Freudenberg "K., Science" (1965) p. 148, 595.
- [22] George Granger Brown. "Operaciones Básicas de la Ingeniería Química". Ed. Marín S.A., (1965), p. 242-285.
- [23] I.A. Pearl. "The Chemistry of Lignin", Marcel Dekker inc. New - York (1967). p. 5-156
- [24] International Trade Commission., "Synthetic Organic Chemicals" U.S. Production and Sales. June (1984).
- [25] J.W.T. McCreether. "The precipitation of lignin from Eucalyptus Kraft Black Liquors". Technical Association of paper and pulp Industry. February. (1962) Vol. 45 No. 2 p. 159-161.
- [26] Julian C. Smith. "How to Solve your problems in solid-liquid Separation. Chemical Engineering June (1955) p. 176-234.
- [27] John M. Harkin. "Lignin and its uses" Forest products Laboratory, Forest service U.S. Department of agriculture, Madison, Wis., July (1969).
- [28] J.M. Smith "Ingeniería de la Cinética Química". 2a Ed. Cia Editorail Continental S.A. de C.V. México (1982). p. 20-25 y 121-147.

- (29) J.H. Perry. "Manual del Ingeniero Químico. 3a. Ed, Mc Graw-Hill Book Company., (1979), p. 147-246, 253-267, 337-339, 1239-1366, 1503-1582, 1880-1909 y 2402-2427.
- (30) J. Moacanin, V.F. Felicetta, W. Haller, and J.L. Mc Carthy." *J am. Chem. Soc.*, 77, (1955), p. 3470.
- (31) J.B. Lindsay and B. Tollens (1892)., p. 267, 341.
- (32) K. Freudenberg and F. Sons, "Chem. Ber"., (1933). p. 66, 262.
- (33) Kirk-Othmer. "Enciclopedia de Tecnología Química". 2a, Ed, Willey Interscience, New York (1976), p. 367-375.
- (34) K. Sarkanedd and C. Ludwig. "Lignins, ocurrence, Formation, Structure and Reactions", New York (1971). p. 5, 537-597, 673-679 y 834-845.
- (35) L.R. Lawson Jr. and J.B. Doughty "Abstr. Meeting Am. Chem.Soc.", Atlantic City, (1956).
- (36) M.B. Desai. "Preliminary Cost Estimating of Process Plants" - *Chemical Engineering.*, july 27 (1981)., p. 65-70
- (37) N. Pedersen, "Papier-Ztg.", (1890, p. 15,422.
- (38) Nomograph Handbook "Reprinted from Hydrocarbon Processing., bulf pyblishing Company, (1971).
- (39) N. Irving Sax. "Dangerous Properties of Industrial Materials"., Van Nostrand Compahy, fourth Edition, (1975), p. 694-695, 990-991, 1002-1003.
- (40) Niro-Atomizer. "Industrial Size package Unit Spray dryers with rotary atomizer", Bulletin No. 71, Niro Atomizer de México.
- (41) P. Klason "Cellulose chem" (1923), 4,81.
- (42) Relación de Productos Elavorados por el Instituto Mexicano del Petróleo para Petroleos Mexicanos., octubre (1985).
- (43) Reax polyfon "Sodium salt of Sulfonated modified Kraft Lignin". Product Data Bulletin by westvaco, chemical División No,58175.
- (44) Robert Thornton Morrison, Robert Neilson Boyd, "Química Orgánica", Fondo Educativo Interamericano. (1976) p. 636-642, 1051-1060.

- (45) Rase and Barrow "Ingeniería de Proyecto para plantas de proceso", Cla, Editorial Continental S.A, de C.V., (1982), p. 232-251,
- (46) Reed Chemical. "Información Comercial sobre Lignosulfonatos de - Sodio, Calcio y Amonio". Productos Lignosol, (1983).
- (47) Representaciones prinsa, representantes en México de Alfa-Laval de México. "Guía de las separadoras centrifugas modernas" S.L.P. México.
- (48) Richard S. Hall, J. Matley and J. Kenneth Mc Naughton. "Current costs of process equipment" chemical Engineering. april 5 (1982) p. 80-116.
- (49) R. Willstatter and L. Zechmeister, Ber. (1913), 46,2401.
- (50) S.A. Sapotniskii, Bumash. prom. 32, No. 8,5, (1957).
- (51) S. Katta and W.H. Gauvin. "Some Fundamental Aspects of Spray - Drying.", A.I. cW.E. Vol. 21 No. 1, jan. (1975).p. 143-152.
- (52) Stein Kolboe and Qystein Ellefsen "Infrared Investigations of Lignin"., Technical Association of paper and pulp Industry. February (1962)., Vol. 45 No. 2, p. 163-165.
- (53) SECOBI., Energlá. " La lignina como energético del futuro" estudio elaborado por servicio de consulta a Bancos de Información, (1984).
- (54) Segundo Informe Técnico sobre el proyecto "Desarrollo Tecnológico para la obtención de Lignosulfonatos de calcio a partir de Bonote de coco". Laboratorios de Fomento Industrial, Febrero de (1981).
- (55) Terje Enkuist, Bo. Alfredson and Erik Hogglund. "Studies on the Sulfonation of alkali lignins", Svensk Papperstidning arg. 55., September 4 (1952).
- (56) Warren L. Mc Cabe and Julian C. Smith "Unit operations of Chemical Engineering" 3th Ed., Mc.Graw-Hill, Kogakuska LTD., 1976 771-799.
- (57) W.I. Haller, J.L. Mc Carthy, J. Moacanin and V.F. Felicetta., - J. Am. Soc. (1955) p. 77,3470.