

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS**

■

**PROYECTO DE UNA PLANTA  
PARA OBTENER ACEITES SULFONADOS  
ESPECIALMENTE DE RICINO**

■

**T E S I S**

**QUE PARA SU EXAMEN PROFESIONAL DE  
INGENIERO QUIMICO**

**PRESENTA EL ALUMNO**

**SALOMON MUROW ITQUIN**

■

MEXICO, D. F.

1944



Universidad Nacional  
Autónoma de México

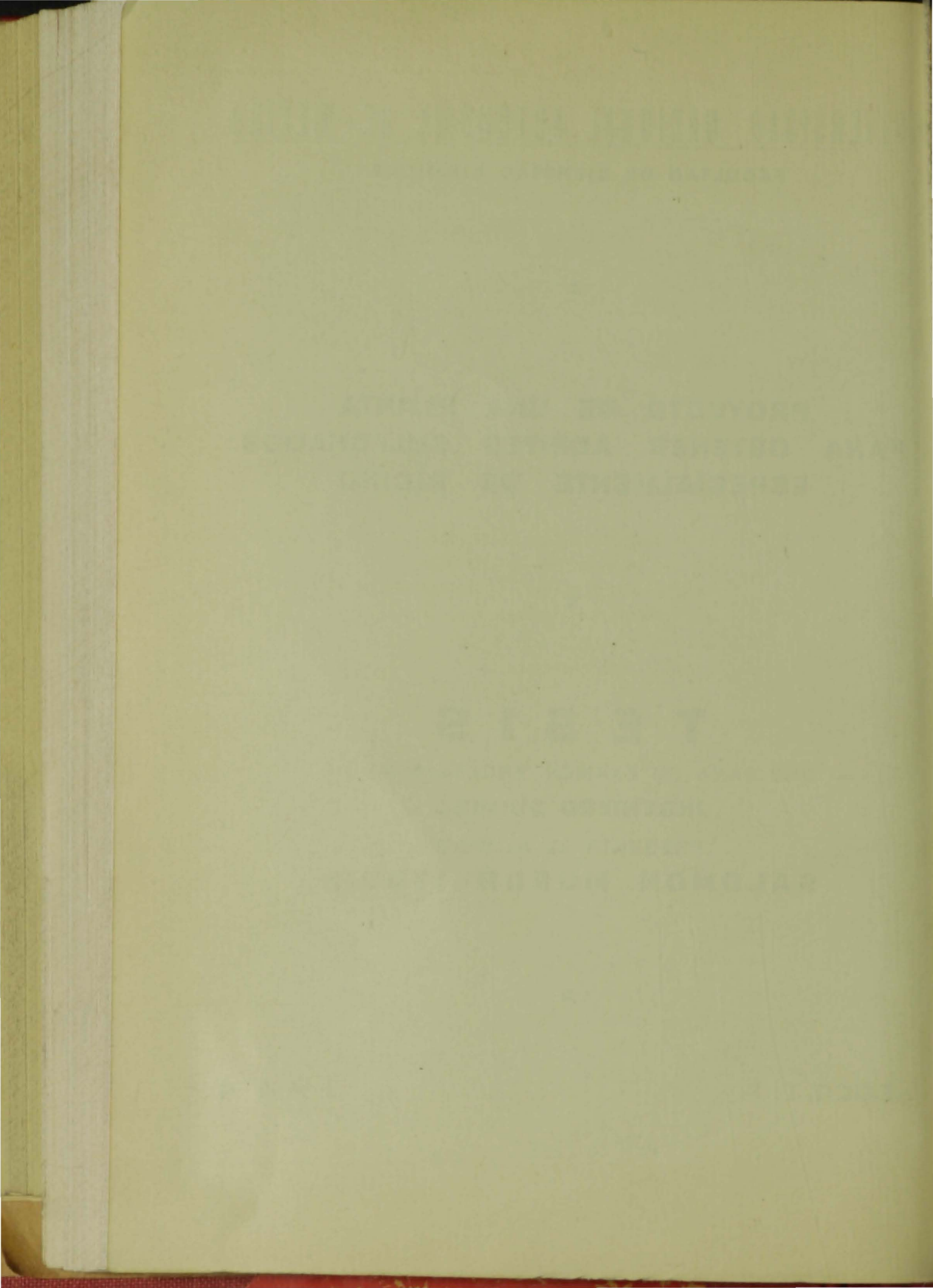


**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

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

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

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



*Esta tesis tiene por objeto hacer un estudio de la sulfonación de aceites desde el punto de vista físico químico y de las operaciones y procesos unitarios.*



*A la inolvidable memoria de  
mi querida madre, Sra. Es-  
ther Itquin de Murow, siem-  
pre viva en mi vida y pensa-  
miento.*

*A mi querido padre, con mi  
mayor cariño y reconoci-  
miento.*



*Respetuosamente, a mi maestro,  
el Sr. Ing. Quím. Alberto Urbina.*

*Con todo afecto a mis  
maestros.*





## PROYECTO DE UNA PLANTA PARA OBTENER ACEITES SULFONADOS ESPECIALMENTE DE RICINO

### GENERALIDADES

Los aceites sulfonados que tanta importancia tienen en la industria de pieles y textil, fueron obtenidos por primera vez en 1831 por la acción del  $H_2SO_4$  sobre el ácido oleico. Después se usó el aceite de olivo y más tarde para bajar el precio, aceites de pescado.

El objeto de la sulfonación de los aceites es volverlos solubles o emulsionables en agua, conservando muchas de las propiedades originales.

Los llamados aceites rojo turco han sido producidos de dos modos fundamentales: 1º Por fermentación, como en el olivo en que el aceite de la semilla se vuelve rancio y oxidado debido a una larga exposición al aire y a la humedad y después, se extrae el aceite por prensado. 2º Por acción del ácido sulfúrico sobre los aceites vegetales tales como el olivo, ricino, coco, etc. y sobre los aceites de pescado.

Actualmente ha tenido bastante éxito la sulfonación de aceites minerales que se usan con los rojo turco. Estos aceites no deben considerarse adulterantes pues aunque bajan el precio, como se verá posteriormente, comunican algunas propiedades benéficas.

Los aceites sulfonados más comunes son los de pescado y ricino. El aceite de ricino sulfonado tiene los siguientes usos:

En la industria textil para el acabado del algodón, lino, seda y en el estampado de telas. En la curtiduría en la fase de engrasado. En la fabricación de jabones industriales, textiles y transparentes. Otros usos de menor importancia.

Su uso más amplio es en la industria textil y su nombre rojo turco se debe a que se usa para teñir algodón con rojo de alizarina. En esta industria se aprovecha por su acción química y mecánica. La acción mecánica en el teñido es semejante a la del aceite de linaza en pinturas, pues protege la superficie de la laca de la acción de los agentes oxidantes, proporcionándole brillo y extraordinaria resistencia. Su acción química consiste en la combinación con el mismo colorante.

Los aceites sulfonados usados en curtiduría son principalmente jabones de ácidos grasos sulfonados. Tienen un gran poder de emulsionar y como tienen la propiedad de hacer descender marcadamente la tensión superficial, pueden penetrar rápida y fácilmente por los capilares más finos.

En jabonería se usa el aceite de ricino sulfonado porque aumenta el poder detergente. En esta rama está siendo sustituido por ésteres sulfúricos de alcoholes superiores que resisten mejor la acción precipitante de las aguas duras y los ácidos minerales.

Los aceites sulfonados tienen una composición muy variable. Los principales factores que influyen en dicha composición son las materias primas y los métodos de fabricación en sus diversas fases. Para cada uso hay un aceite de composición adecuada. Frecuentemente y debido a que cada casa vendedora recomienda su producto especial y particular superior a los demás productos del mercado, se usan para el mismo fin aceites sulfonados de muy diversa composición.

La fabricación de los aceites sulfonados es un proceso que requiere un gran conocimiento y experiencia que se adquieren sólo por una larga experiencia y una relación estrecha con las industrias que los consumen.

En general, actualmente los aceites sulfonados no son puros, sino que después de la sulfonación se mezclan con otros aceites, es-

pecialmente minerales. Estos aceites minerales son estables, lubrican las fibras y tienen influencia sobre la velocidad y grado de absorción del licor graso.

Aunque los métodos de fabricación comunes son en frío (35°C a 40°C como máximo) y con 20% a 40% de ácido concentrado, hay aceites que se fabrican a muy diversas temperaturas con cantidades de ácido hasta de 150%.

El aceite que más importancia tiene en la producción de aceites rojo turco es el de ricino, debido a su comportamiento frente al  $H_2SO_4$  en lo que respecta a su doble ligadura y a su oxidrilo alcohólico.

Se va a señalar brevemente algunas de las propiedades más importantes que deben reunir los aceites sulfonados con el objeto de saber a que factores hay que darles la mayor importancia durante el proceso de fabricación.

En curtiduría donde el engrasado es una de las operaciones más importantes, generalmente se considera que un bajo porcentaje de ceniza es criterio de buena calidad, porque indica que el contenido de sal en el cuero no aumentará por el uso del aceite.

Trazas de Pb, Fe, Ni, Cu son importantes porque afectan el color del cuero y su tiempo de deterioro. También actúan como catalizadores hacia los aceites fácilmente oxidables.

La cantidad de "álcali total" es importante porque el Ph de un aceite no da una idea de la cantidad de álcali presente que puede reaccionar con el cuero. El cuero es lo suficientemente ácido para descomponer los jabones y fijar los ácidos grasos libres. Por lo tanto, un aceite sulfonado que tiene un "álcali total" alto, es indeseable en un curtido con tanino porque elevará su Ph y oscurecerá el color. Esto también es muy importante en el curtido al cromo, porque los aceites son jabones neutralizantes. Además, la suma de "álcali total" y ácidos grasos libres determina los ácidos grasos totales disponibles para ser absorbidos por el cuero. El Ph se ajusta de acuerdo con el uso que se va a dar al aceite y en general cada producto standard tiene su Ph definido. Muchos aceites comerciales tienen su Ph entre 6 y 8.5.

Son indeseables tanto en curtiduría como en textiles los aceites que contienen "ácidos oxidados" porque manchan. Bajo el nombre

de ácidos oxidados quedan comprendidas todas aquellas sustancias producidas por reacciones indeseables tales como lactonas, láctidos, productos oxidados, polimerizados, etc.

En las pieles curtidas al cromo, la porción no sulfatada es absorbida por el cuero en mayor cantidad que la sulfatada. Por lo tanto, al aumentar el grado de sulfonación (relación entre  $\text{SO}_3$  combinado orgánicamente a aceite) la absorción por el cuero disminuye.

Un aceite fuertemente sulfonado se disuelve muy bien en agua y uno menos sulfonado da una emulsión. Este último tipo de aceite es menos alterado en su composición original.

Wilson en "The Chemistry of Leather Manufacture" señala que una emulsión muy estable o un aceite muy soluble en agua penetra fácilmente en el cuero, mientras que una emulsión poco estable nunca penetra al centro del cuero.

Es indeseable mucha materia saponificada y la presencia de grandes cantidades de no saponificada disminuye la estabilidad de la emulsión.

Los curtidores consideran que un buen aceite sulfonado debe reunir las siguientes propiedades:

1º Debe distribuirse uniformemente dentro de las fibras.

2º No debe impartir mal olor al cuero tratado.

3º No debe manchar el cuero curtido al cromo.

4º En el caso de cueros tratados por curtientes vegetales no debe provocar oxidaciones o formación de sustancias resinosas.

5º Debe permanecer estable por un período bastante largo.

En vista de eso, los curtidores generalmente exigen las siguientes características:

1º Que forme emulsiones lechosas con agua ordinaria en cualquier proporción.

2º Que el aceite no se separe de la emulsión después de 4 horas.

3º Que sea ácido a la fenolfaleína y alcalino al naranjado de metilo.

4º Que no solidifique a baja temperatura.

5º Que no contenga constituyentes resinosos.

En el libro de Wilson "The Chemistry of Leather Manufacture", se da el siguiente análisis de algunos aceites típicos usados en el engrasado de cueros:

ACEITES SULFONADOS DE	MANITAS	RICINO	BACALAO
DENSIDAD .....	0.999	1.046	0.99
AGUA % .....	22.05	59.8	18.22
MATERIA NO SAPONIFICABLE % .....	0.1	0.1	0.02
ACIDOS GRASOS NO OXIDADOS % .....	54.35	19	51.85
INDICE DE YODO .....	70	66	82
PUNTO DE FUSION .....	30	14	27
ACIDOS GRASOS OXIDADOS % .....	0.18	4.04	19.1
SULFATOS TOTALES (SO <sub>3</sub> ) % .....	4.26	3.14	4.3
SO <sub>3</sub> COMBINADO CON ACEITE % .....	3.5	2.55	3.45
ACIDO SULFORICINOLEICO % .....	16.54	12.06	16.3
MATERIA GRASA TOTAL % .....	72.98	32.36	77.89
AMONIACO % .....	0	0	0.9
SULFATO DE SODIO % .....	4.87	5.5	3.65
CLORURO DE SODIO % .....	0	0.58	0
CARBONATO DE SODIO % .....	0	1.65	0
CENIZAS % .....	4.87	7.74	3.87

El más fino es el de manitas. El de bacalao tiene propiedades penetrantes mejores, pero su empleo queda restringido porque debe de usarse con muchas precauciones para evitar decoloraciones por los ácidos oxidados que contiene.

Los aceites de pescado han sido usados por muchos años no sólo por ser más baratos, sino por poseer propiedades penetrantes y curtiéntes. Esta última propiedad se debe a la presencia de ácidos altamente no saturados que se combinan con el cuero.

Otra propiedad que tienen los aceites de pescado debido también a la presencia de ácidos altamente insaturados, es la formación sobre la superficie del cuero de una capa grasosa, opaca e insoluble que deja muy defectuosa a la superficie de la piel. Esto se debe a que el aceite que se distribuye en una capa muy delgada sobre las fibras del cuero es oxidado por el aire y el cromo —si está curtido el cromo— formándose la capa grasosa que es insoluble en el resto del aceite y sube a la superficie del cuero dejándolo defectuoso. Entre más sean los ácidos grasos no saturados mayor es la probabilidad de la formación de esta capa.

En México, el aceite de ricino sulfonado es el más usado.

La sulfonación de grasas y aceites hidrogenados abre un amplio campo a la industria de sulfonación de aceites.

Actualmente se puede estimar la producción de aceites sulfonados en el país de unos 2,000 kilos diarios.

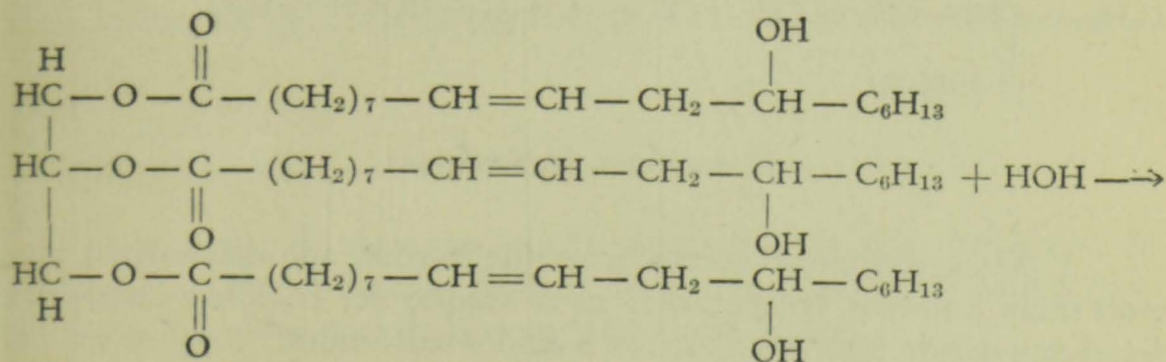
## BREVE DESCRIPCION DE LAS REACCIONES QUE SE VERIFICAN DURANTE LA SULFONACION DEL ACEITE DE RICINO

Como las reacciones que se verifican durante el proceso dependen principalmente de la temperatura, se va a describir aquellas que se llevan a cabo trabajando a una temperatura hasta de 40°C.

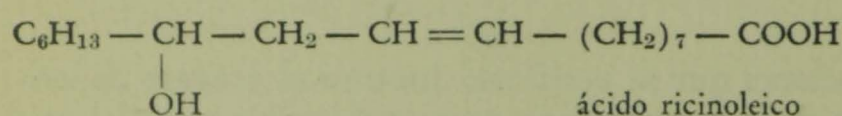
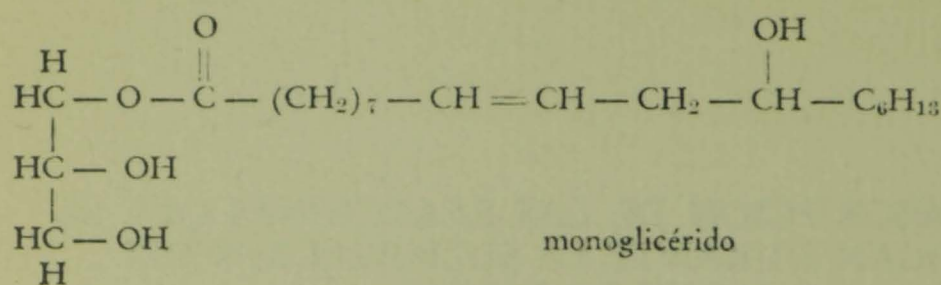
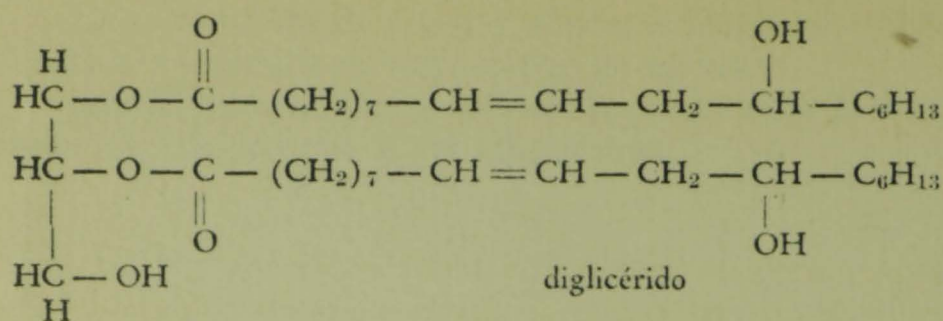
Las reacciones que se verifican pueden dividirse en principales y secundarias.

### *Reacciones Principales*

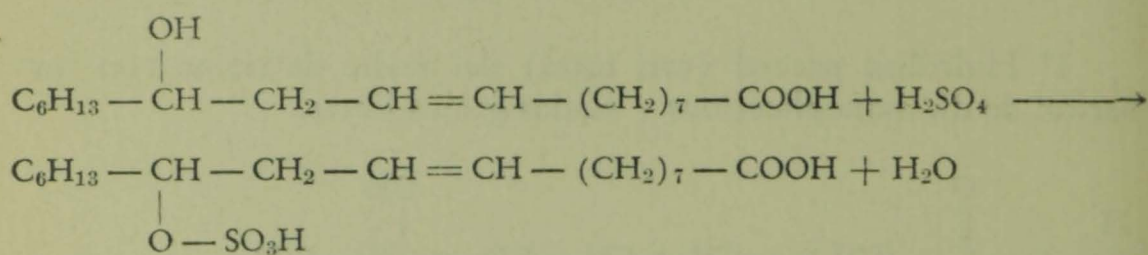
1º Hidrólisis parcial (casi total) del aceite de ricino con formación de di, monoglicéridos y ácidos grasos libres.





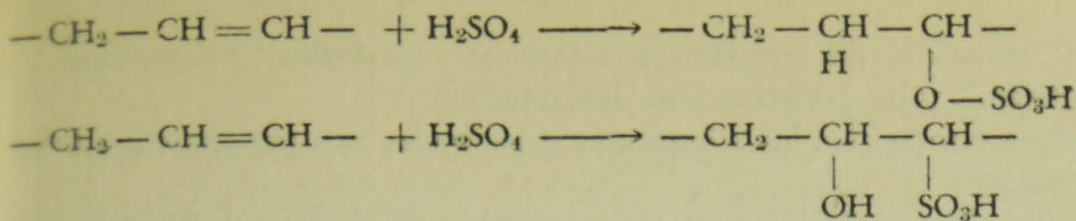


2º Esterificación del oxidrilo alcohólico del ácido ricinoleico por el ácido sulfúrico. Esta reacción se verifica antes o después de la hidrólisis, pudiendo por lo tanto el ácido reaccionar con el oxidrilo del ácido graso libre o con un glicérido.



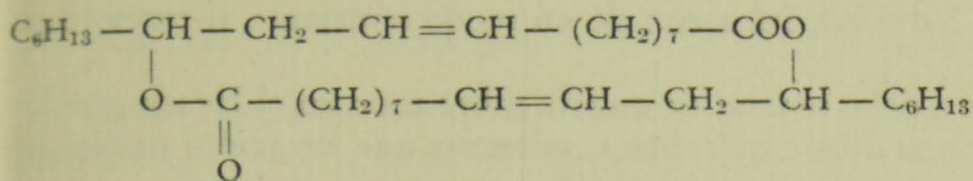
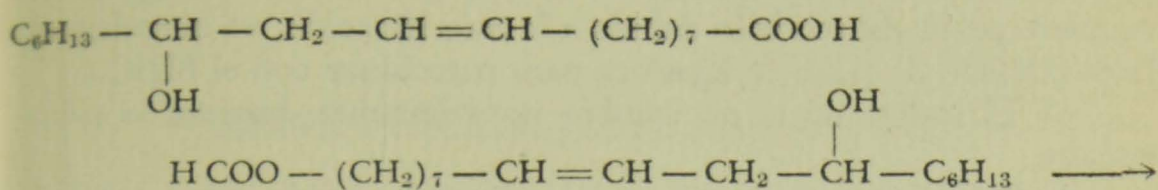
### *Reacciones Secundarias*

1º Unas reacciones secundarias que pueden adquirir mucha importancia a mayor temperatura es el ataque del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a las dobles ligaduras dando ésteres sulfúricos o ácidos sulfónicos.

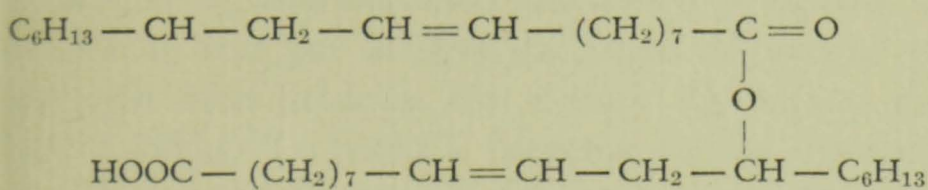
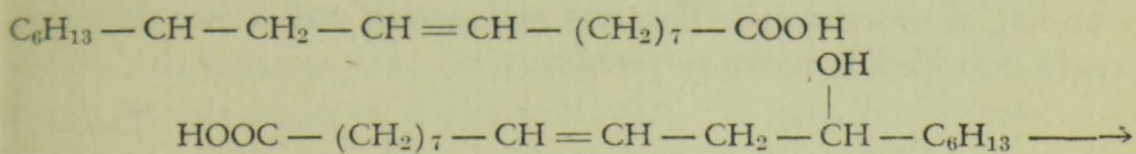


2º Otras reacciones secundarias e indeseables son:

Condensación de dos moléculas de ácido oxiácido con pérdida de dos moléculas de agua por combinación entre el COOH de un ácido con el OH del otro.



Reacción del COOH de un ácido con el OH de otro ácido con eliminación de una molécula de agua.



Una molécula de agua puede eliminarse de dos moléculas de ácido graso o dos moléculas de agua de tres de ácido graso dando productos indeseables para la buena calidad del aceite.

Formación de productos altamente oxidados, polimerizados, condensados y de constitución desconocida.

Para confirmar las reacciones principales nos podemos basar en lo siguiente:

1º A la temperatura y concentración de ácido considerados, es difícil el ataque a la cadena en sus partes saturadas.

2º El ataque a la doble ligadura en un compuesto no saturado y oxidilado empieza hasta que el agrupamiento OH ha sido esterificado. Es posible el ataque a la doble ligadura protegiendo el OH por acetilación. Debe tenerse en cuenta que al ir disminuyendo la concentración del oxidrilo debido a la esterificación, va aumentando la posibilidad de la doble ligadura para reaccionar con el  $H_2SO_4$ .

3º El índice de  $I_2$  no cambia notablemente durante la sulfonación.

4º El  $H_2SO_4$  y los compuestos sulfonados actúa como catalizadores en la hidrólisis del aceite de un modo semejante al reactivo de Twitchell.

Además, debe tenerse en cuenta sobre todo en el lavado que los ésteres son inestables e hidrolizan, mientras que los ácidos sulfónicos son difícilmente hidrolizables y sólo con vapor a presión.

La sulfonación se define como el proceso por el cual el grupo  $-SO_3H$  se une a un carbón o un nitrógeno de un compuesto orgánico. Como en el aceite de ricino la inserción del grupo  $-SO_3H$  es en un  $O_2$ , el proceso debe llamarse *sulfatación* y el aceite de ricino tratado con  $H_2SO_4$  aceite *sulfatado*.

## BREVE DESCRIPCION DEL PROCESO

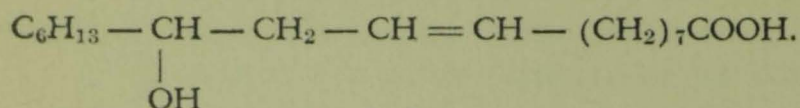
El proceso en términos generales consiste en lo siguiente:

En un recipiente adecuado, forrado de Pb y enfriado con chaqueta de agua y un sistema de agitación eficiente, se pone el aceite de ricino y se introduce el ácido en el recipiente bajo la forma de chorro delgado agitando constantemente. Durante la operación, la temperatura no debe elevarse de 35°C a 40°C. Después de incorporar el ácido al aceite, éste se deja reposar durante unas 24 horas. La mezcla sulfonada se lava del exceso de ácido usando primero agua y después soluciones de NaCl o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. El aceite y el líquido del lavado se agitan y se dejan reposar hasta separación de dos capas: La inferior de solución ácido sulfúrica y la superior de aceite. La solución se saca por la llave del fondo del tanque y se repite la operación hasta reacción casi neutra. Después se neutraliza con NaOH, NH<sub>4</sub>OH o Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (depende del uso a que se destine).

El control químico en la fabricación consiste en: descripción de la muestra, materia grasa soluble, materia grasa saponificable, cenizas, SO<sub>3</sub> orgánicamente combinado, Ph, prueba de emulsión e índice de Yodo.

## BREVE DESCRIPCION DE LAS MATERIAS PRIMAS

El aceite de ricino es el triglicérido del ácido ricinoleico que tiene la siguiente fórmula:



Es un ácido con 18 carbonos; un grupo alcoholico en el carbón 7 y un enlace doble entre el carbón 9 y 10. El aceite de ricino se distingue por ser muy viscoso. Su composición es: ácidos ricinoleico, 86%; esteárico, 0.3%; oleico, 7%; linólico, 3.5%; dihidroxiesteárico, 1.8%; no saponificable, 1.85%. Como se ve, el principal componente es el triglicérido del ácido ricinoleico.

Un análisis de un aceite de ricino comercial de primera da los siguientes resultados:

Densidad a 15°C	0.96 a 0.97
Índice de refracción a 15°C	1.479 a 1.483
Viscosidad a 15°C	15.14 poises
Índice de saponificación	177 a 187
Índice de I <sub>2</sub>	82 a 84
Índice de acetilo	153 a 156

La principal característica del aceite de ricino es que su viscosidad y su índice de acetilo son muy elevados.

Los aceites de pescado están compuestos de cuatro a cinco ácidos diferentes, algunos de los cuales tienen 5 dobles ligaduras y otros 3 y 4.

Un análisis de un aceite de pescado (harenque) es el siguiente; ácido oleico 20%, linoleico 20%, linolénico 17%, clupanodónico 9%, ácidos saturados 34%. Este aceite tiene un número de I<sub>2</sub> de 160.

## LA SULFONACION DEL ACEITE DE RICINO DESDE EL PUNTO DE VISTA DE PROCESO UNITARIO

Los principales factores físicos y químicos que deben tenerse en cuenta en el proceso son:

### 1º *Concentración del ácido sulfúrico*

La actividad del ácido sulfúrico como agente sulfonante depende directamente de su concentración. Conforme se desarrolla la reacción, se produce agua que va diluyendo el  $H_2SO_4$ . Al diluirse el ácido sulfúrico, la velocidad de reacción va disminuyendo, hasta que al llegar a la llamada concentración crítica cesa la reacción. De manera que, la sulfonación cesa cuando la relación  $\frac{SO_3}{H_2SO_4 + H_2O}$

(que da el límite de la sulfonación) alcanza un valor determinado. Este valor de la concentración crítica (dado el  $SO_3$ ) depende de la naturaleza de la sustancia orgánica y de la temperatura.

Se va a obtener una ecuación que relacione la concentración inicial de  $H_2SO_4$ , la cantidad de  $H_2SO_4$  usado, la concentración crítica y el grado de sulfonación ( $SO_3$  combinado orgánicamente).

Para esto se hace un balance del agua contenida en el ácido sulfúrico usado, antes y después de la reacción.

Sea  $(\text{H}_2\text{SO}_4)_i$  la cantidad de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  usada por 100 gramos de aceite.

Sea  $(\text{H}_2\text{SO}_4)_f$  la cantidad de ácido sulfúrico que queda al final de la reacción.

Sea  $C_i$  la concentración en  $\text{SO}_3$  del ácido inicial.

Sea  $C_f$  la concentración en  $\text{SO}_3$  del ácido final (concentración crítica).

$$A = \frac{\text{SO}_3 \text{ orgánicamente combinado}}{100 \text{ gramos de aceite}}$$

$$(\text{H}_2\text{SO}_4)_i(1 - C_i) = (\text{H}_2\text{SO}_4)_f(1 - C_f) \quad (1)$$

$$(\text{H}_2\text{SO}_4)_i - A = (\text{H}_2\text{SO}_4)_f \quad (2)$$

sustituyendo (2) en (1)

$$(\text{H}_2\text{SO}_4)_i(1 - C_i) = \left( (\text{H}_2\text{SO}_4)_i - A \right) (1 - C_f)$$

y despejando a  $(\text{H}_2\text{SO}_4)_i$  se tiene

$$(\text{H}_2\text{SO}_4)_i = \frac{A(1 - C_f)}{C_i - C_f} \quad (3)$$

$C_f$  (concentración crítica) es una constante cuyo valor hay que determinar prácticamente.

El valor de  $C_f$  lo determiné prácticamente del siguiente modo:

Se hicieron varias sulfataciones usando 50 gramos de aceite de ricino y ácido sulfúrico de 96%. La cantidad de ácido sulfúrico se hizo variar desde 20% hasta 40%. La temperatura máxima permitida fué de 40°C. El aceite sulfatado se dejó reposar 24 horas y luego se lavó varias veces con solución concentrada de sulfato de sodio. En cada caso, se juntaron las aguas del lavado y se titularon calculándose su contenido en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Restando del  $\text{SO}_3$  contenido en el ácido usado, el  $\text{SO}_3$  de las aguas del lavado, se tiene el  $\text{SO}_3$  orgánicamente combinado y con esto A (gr.  $\text{SO}_3$  combinado orgánicamente / 100 gr. de aceite). Con el valor de A se puede calcular  $C_f$  despejándola de la ecuación (3)

$$C_f = \frac{(H_2SO_4)_i C_i - A}{(H_2SO_4)_i - A}$$

El valor de  $C_f$  se encontró como promedio de 15 determinaciones igual a 73% en  $SO_3$ .

Resumiendo: la sulfatación del aceite de ricino cesa cuando la concentración de  $H_2SO_4$  llega a 73% en  $SO_3$  o sea a 89.6% en  $H_2SO_4$ . La temperatura se consideró hasta 40°C.

Con la ecuación (3) se establece la relación entre cantidad de  $H_2SO_4$  que debe de usarse para obtener una cierta cantidad A de  $SO_3$  orgánicamente combinado, en función de la concentración inicial  $C_i$  de  $H_2SO_4$ .

La concentración  $C_i$  es una variable que queda determinada por condiciones esencialmente económicas. Sólo un balance económico, basándose en la ecuación (3) puede determinar la contracción de ácido por usar.

De la ecuación (3) se ve que entre menor sea  $C_i$  mayor será  $(H_2SO_4)_i$  y menor el % de  $(H_2SO_4)_i$  que se aprovecha en la reacción.

Con el objeto de tener un mayor aprovechamiento de ácido y evitar en parte la formación de agua, puede usarse oleum de baja concentración, para evitar oxidaciones. Probablemente el mejor modo de usar oleum sería agregarle a una masa de aceite parcialmente sulfatada y en equilibrio.

El ácido clorosufónico también reacciona sin producir agua de modo que puede aprovecharse en un alto porcentaje.

Si se quiere un aceite altamente sulfatado, entonces debe usarse un deshidratante tal como el anhídrido acético que se va combinando con el agua de la reacción y evita la dilución del  $H_2SO_4$ . Aún así, no es posible sulfatar totalmente el aceite. Si se quiere aceite totalmente sulfatado hay que separarlo de la parte no sulfatada por medio de disolventes tales como el tricloroetileno.

La influencia de la concentración  $C_i$  en la velocidad de reacción no se va a estudiar puesto que ésta depende de la rapidez con que se puede eliminar el calor de reacción.



## 2º *Temperatura.*

En toda sulfonación, una elevación de temperatura aumenta tanto la velocidad como el grado de reacción.

En nuestro caso, esto tiene poca aplicación, puesto que la temperatura máxima permitida es de unos 35°C a 40°C y la velocidad de reacción depende de la transmisión de calor. Una temperatura de trabajo mayor produciría reacciones indeseables, carbonizaciones, etc., que dañan y bajan la calidad del producto.

## 3º *Tiempo de Reacción.*

En general, los fabricantes de aceites sulfonados recomiendan un determinado tiempo para incorporar el ácido sulfúrico al aceite. Desde un punto de vista físico químico, este tiempo es tan variable como se quiera y sólo dependerá de la rapidez con que se puede eliminar el calor de reacción y de la agitación. Entre más eficiente sea el sistema de enfriamiento del sulfonador, menor tiempo durará la incorporación del ácido.

Es indispensable después de incorporar el  $H_2SO_4$ , dejar reposar el aceite algún tiempo (se recomienda unas 24 horas) para que la reacción alcance su equilibrio y sea completa.

## 4º *Catalizadores.*

En general, estos no se usan. Sería conveniente el uso de un catalizador, no para aumentar la velocidad de reacción, sino para que ejerza un efecto orientador tendiendo a la reacción que mejore la calidad del producto. Además, los mismos compuestos sulfatados que se forman obran como catalizadores en la hidrólisis de los glicéridos.

## 5º *Agitación.*

La agitación tiene una importancia fundamental para obtener un aceite sulfatado de buena calidad. Una agitación eficiente evita sobre concentraciones y elevaciones locales de temperatura que como

ya se dijo, producen compuestos indeseables, carbonizaciones, etc., que hacen bajar la calidad del producto.

También, una agitación eficiente ayudará a mejorar el coeficiente de transmisión de calor de la película de aceite y aumentará la velocidad de reacción.

#### *6º Lavado.*

El lavado se hace hasta reacción débilmente ácida. Al principio se usa agua y después soluciones de NaCl o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Debe preferirse el Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para evitar la formación de HCl. Demasiados lavados con agua disminuyen el rendimiento por pérdida de productos solubles. Es perjudicial demasiado Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en el producto final. Dejar reposar el aceite con ácido diluido demasiado tiempo puede causar la hidrólisis del éster sulfúrico.

El neutralizado se hace con NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>OH. También suele usarse una mezcla de dos neutralizantes.

El neutralizante, así como el grado de neutralización, depende del uso a que se destine el aceite.

## CALCULOS ESTEQUIOMETRICOS

Vamos a tomar como base un aceite sulfonado muy usado cuyo análisis es el siguiente:

### *Aceite sulfatado como sales de sodio*

Sal de Na del ácido ricinoleico	14.73 %
Monoglicérido del anterior	4.4 %

### *Acidos grasos libres*

Acido ricinoleico	8.9 %
Acido ricinoricinoleico	3.33 %
Ricinoleato de Na	10.47 %

### *Aceite neutro*

Materia no saponificable	0.17 %
Diricinoleina	4.21 %
Triricinoleina	1.05 %
Glicerina	0.82 %
NaCl	0.24 %
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.16 %
H <sub>2</sub> O	50.9 %

Teniendo en cuenta que durante el lavado, del aceite de ricino sólo la glicerina se elimina, se puede relacionar los diversos compuestos grasos formados a aceite de ricino. Esta relación corresponde a 47 gr. de aceite de ricino.

Relación entre el aceite de ricino y el ácido sulfúrico que debe usarse.

Supondremos que se usa un ácido sulfúrico de 98%,  $SO_3 = 80\%$

$$H_2SO_4 = \frac{A(1 - C_f)}{C_1 - C_f}$$

A partir del análisis se calcula A o sea  $SO_3$  orgánicamente combinado /100 de aceite.

A los 14.73 gr. les corresponde  $401:80 = 14.73:X$

$$X = 2.93 \text{ gr. } SO_3$$

Al monoglicérido le corresponde  $474:80 = 4.4:X$

$$X = 0.74 \text{ gr. } SO_3$$

El total de  $SO_3$  orgánicamente combinado es de 3.67 gr.

$$A = 3.67/47 = 7.8 \text{ gr. } SO_3/100 \text{ gr. aceite.}$$

$$H_2SO_4 = \frac{7.8(1 - 0.73)}{0.8 - 0.73} = 30$$

En resumen: por cada 100 de aceite hay que usar 30 de ácido sulfúrico de 98%.

## CALOR DE REACCION

Para poder calcular el equipo se necesita conocer la cantidad de calor que hay que eliminar durante el proceso.

El calor de reacción comprenderá fundamentalmente los siguientes calores:

- 1º Calor de hidrólisis.
- 2º Calor de esterificación.
- 3º Calor de dilución del  $H_2SO_4$ .

### *Calor de hidrólisis*

Se calcula de la siguiente reacción:

aceite de ricino +  $3H_2O$  = glicerina + 3 ácido ricinoleico + Qh.

Los calores de combustión de las sustancias que intervienen son:

Aceite de ricino	8,250,000 calorías.
Glicerina	397,200 calorías.
Acido ricinoleico	2,624,500 calorías.

$Q_h = 8,250,000 - 397,200 - 3 \times 2,624,500 = -20,700$  calorías/mol. gr. aceite.

O sea  $-20,700/3 = -6900$  cal./mol. gr. ac. ricinoleico producido.

Relacionando esto con el aceite sulfatado:

Los 14.7 gr. de sal de Na del ac. ricinol. sulf. equivalen a 10.9 gr. ácido ricinoleico.

Los 10.47 gr. de ricinol. de Na equivalen a 9.8 gr. ac. ricinoleico.

Los 3.33 de ricino ricinoleico equivalen a 6.6 gr. ac. ricinoleico.

Acido ricinoleico 8.91 gr.

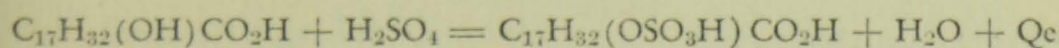
Sumando estos términos se tiene 36.21 gr. de ricinoleico producidos por la hidrólisis.

$$\frac{36.21 \times 100}{47} = 77 \text{ gr. ac. ricinoleico / 100 gr. aceite.}$$

El calor de hidrólisis será  $-\frac{6900}{298} \times 77 = -1780$  calorías/100 gr. aceite.

### *Calor de esterificación*

La reacción considerada es:



Q<sub>c</sub> se calcula con los calores de formación de los compuestos. Los calores de formación de las sustancias orgánicas se calculan a partir de los calores de combustión.

No hay datos sobre el calor de combustión del ácido ricinoleico sulfatado. Se va a calcular de la siguiente manera:

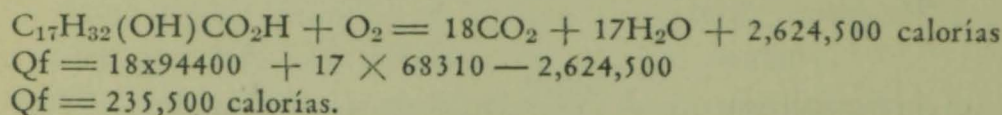
La reacción consiste fundamentalmente en la introducción de un grupo SO<sub>3</sub> en la molécula de ácido ricinoleico. La introducción de un S en la molécula de un compuesto orgánico aumenta su calor de combustión en unas 80,200 calorías. La disminución del calor de combustión por los tres oxígenos del S se calculó tomando la di-

ferencia entre los calores de formación del sulfuro de sodio y sulfito de sodio y es de 169,200 calorías. La disminución del calor de combustión del ricinoleico al sulfatarse será por lo tanto de .....  
 $169,200 - 80,200 = 89,000$  calorías. Por lo tanto, el calor de combustión del ricinoleico sulfatado será de  $2,624,500 - 89,000 = 253,500$  calorías.

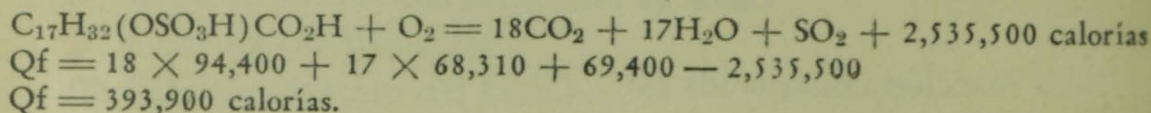
Los datos con que se cuenta son:

Qc ácido ricinoleico	2,624,500 cal.
Qc ácido sulfuricinoleico	2,535,500 cal.
Qf H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	189,750 cal.
Qf H <sub>2</sub> O	68,310 cal.

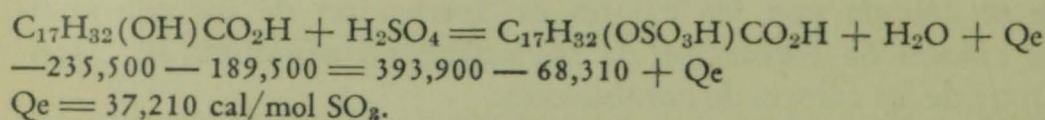
Calor formación del ácido ricinoleico.



Calor formación del ácido sulfuricinoleico.



Calor de esterificación.



Cálculo del SO<sub>3</sub> que se combina orgánicamente por cada 100 de aceite de ricino.

A la sal de Na del ácido ricinoleico sulfatado corresponde 2.93 gr. SO<sub>3</sub>.

Al monoglicérido 0.74 gr. SO<sub>3</sub>.

En total 3.63 gr. SO<sub>3</sub>.

$\frac{3.67}{47} \times 100 = 7.7\% = A$ , es decir, por cada 100 gramos de aceite ricino se combina 7.7 gr.  $\text{SO}_3$ .

Tomando  $A = 10$  para dar mayor capacidad al equipo con el objeto de poder obtener aceites de mayor grado de sulfatación, el calor de esterificación será:

$$\frac{37210}{80} \times 10 = 4650 \text{ calorías/100 gr. aceite ricino.}$$

#### *Calor de dilución del ácido sulfúrico*

Para calcular el calor de dilución hay que calcular el agua producida en la reacción.

$$80:18 = 10:X \quad X = 2.25 \text{ gr. H}_2\text{O.}$$

$$\text{Estos diluyen a } 30 - \frac{10 \times 98}{80} = 17.8 \text{ gr. H}_2\text{SO}_4.$$

El agua que diluye una moléculo gramo de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  es:

$$17.8:2.25 = 98:X \quad X = 12.4 \text{ gr.}$$

o sea  $12.4/18 = 0.7$  mols. de agua.

En las tablas, el calor integral de solución tiene el valor de 4,000 calorías/mol.  $\text{SO}_3$ .

$$\text{Para } 17.8 \text{ gr. H}_2\text{SO}_4 \text{ valdrá } \frac{4000}{98} \times 17.8 = 725 \text{ calorías.}$$

#### *Calor total de reacción*

$4650 - 1780 + 725 = 3595$  calorías/100 gr. de aceite de ricino.

Con el objeto de dar mayor amplitud al equipo para la obtención de aceites más sulfatados, se va a considerar un calor de reacción de 10% mayor, o sea unas 4000 calorías/100 gr. aceite ricino.



## CALCULO DEL EQUIPO

Se va a calcular un equipo para sulfatar 200 kilos de aceite de ricino en 8 horas.

El tamaño del equipo dependerá de la superficie de enfriamiento necesaria para transmitir el calor de reacción. Esta superficie viene dada por la ecuación  $\frac{Q}{\theta} = UA\Delta t$ .

El coeficiente de transmisión total de calor  $U$ , depende de los coeficientes de película del aceite y del agua y de la conductividad y espesor de la pared metálica. Este coeficiente está dado por la ecuación

$$U = \frac{1}{\frac{1}{h_o} + \frac{1}{h_a} + \frac{L}{K}}$$

Donde  $h_o$  y  $h_a$  son los coeficientes de películas,  $L$  es el espesor de la pared metálica y  $K$  la conductividad de la misma. Se ha supuesto el área interior y exterior del sulfonador iguales.

El término más importante y que determina la capacidad del equipo es el coeficiente de película de aceite  $h_a$ , que es sumamente

bajo comparado con el coeficiente del agua y de la pared metálica. Por lo tanto, supondremos  $U = h_a$ .

El coeficiente de película del aceite depende principalmente del calor específico, conductividad calorífica, densidad y viscosidad en lo que se refiere a las propiedades del líquido por enfriar. Además, depende de otros factores que se pueden llamar externos y que son principalmente: la agitación, tamaño y formas del recipiente y estado de la pared metálica.

Los factores más importantes son la viscosidad y la agitación. La transmisión de calor por la película se hace por conducción y esta depende fundamentalmente del espesor de la película y de su conductividad. La viscosidad tiende a engruesar la película. La conductividad calorífica de los aceites es muy baja y la viscosidad del ricino muy alta.

Por lo tanto, un sistema de agitación eficiente que raspe las paredes del recipiente evitará que la película engruese (la pared fría tiende a engruesar y solidificar la película de aceite). Además, se debe procurar trabajar a la temperatura más alta permitida para tener menor viscosidad y mejorar así el coeficiente  $U$  y bajar el consumo de energía de agitación.

Para el cálculo del coeficiente  $h_a = U$ , se va a suponer constantes durante el proceso de sulfatación todos aquellos factores que dependen de las propiedades de las sustancias reaccionantes.

Como no hay una ecuación que se pueda aplicar directamente al cálculo del coeficiente de película en este tipo de equipos, supondremos el caso semejante al de flujo de un fluido paralelo a un plano. Este caso viene tratado en el Walker, en la gráfica 40.

En esta gráfica hay que calcular el término  $NV\rho/\mu$  y con él, se calcula en la gráfica el término  $(h/C_pV\rho)(C_p\mu/K)^{3/4}$  del cual se despeja  $h$ .

$h$  coeficiente de transmisión de calor en  $BTU/(ft.^2)(hr.)(^{\circ}F.)$ .

$C_p$  calor específico en  $BTU/(libra)(^{\circ}F.)$ .

$N$  longitud de la superficie de enfriamiento en ft.

$V$  velocidad del fluido en ft./hora.

$\rho$  densidad del fluido en  $lbs./ft.^3$ .

$\mu$  viscosidad del fluido en  $lbs./(ft.)(hr.)$ .

K conductividad calorífica del fluido BTU/(hr.) (ft<sup>2</sup>) (°F./ft.).  
d diámetro del sulfonador en ft.

Con el objeto de poder calcular algunos de estos factores, supondremos como primera aproximación el diámetro del sulfonador igual a dos ft.

El sistema de agitación va a tener un raspador de pared. Este raspador va a dar 60 revoluciones por minuto.

$$N = \pi d = 3.14 \times 2 = 6.28.$$

$$V = \pi d \times 3,600 = 22,500.$$

$$\mu = 37 \times 0.0672 \times 3,600 = 8,950.$$

$$K = 0.105.$$

$$C_p = 0.5.$$

$$\rho = 63.$$

$$NV\rho/\mu = 6.28 \times 22,500 \times 63/8,950 = 990.$$

De la gráfica 40:

$$(h/C_p V \rho) (C_p \mu / K)^{\frac{2}{3}} = 0.019.$$

$$h = \frac{0.019 \times C_p V \rho}{(C_p \mu / K)^{\frac{2}{3}}} = \frac{0.019 \times 0.5 \times 22,500 \times 63}{\left( \frac{0.5 \times 8,950}{0.105} \right)^{\frac{2}{3}}} = 11$$

Se va a tomar  $h = 10$ .

El calor por transmitir es de 4,000 cal./100 gr. de aceite, que en BTU por 200 kilos será  $4,000 \times 10 \times 200/252 = 31,600$  BTU.

Aplicando la ecuación  $\frac{Q}{\theta} = UA\Delta t$ :  $\frac{Q}{\theta} = 31,600/8 = 3,950$   
BTU/hora:

$$U = 10 \text{ BTU/(hr.) (ft}^2\text{) (}^\circ\text{F.)}$$

Se va a considerar que el agua de enfriamiento no sufre tratamiento previo, sino que se usa tal como sale de las tuberías con una

temperatura media de 17°C. La temperatura máxima de reacción es de 35°C. a 40°C. Se va a considerar una temperatura de reacción media de 33°C.

La temperatura de salida del agua  $t_s$  es un término variable. De la ecuación  $Q/\theta = UA\Delta t$  se deduce que entre mayor sea  $t_s$ , mayor será la superficie de transmisión de calor. Por otra parte, de la ecuación  $Q = mc(t_s - t_e)$ , entre mayor sea la temperatura de salida  $t_s$  menor será el gasto de agua  $m$ .

Se va a considerar una temperatura de salida del agua de unos 25°C.,

$$t_r = 33^\circ\text{C.} = 91,4^\circ\text{F.};$$

$$t_s = 25^\circ\text{C.} = 77^\circ\text{F.};$$

$$t_e = 17^\circ\text{C.} = 62,6^\circ\text{F.}$$

$\Delta t$  es la diferencia media de temperaturas. Esta diferencia es:

$$\Delta_1 = 91.4 - 62.6 = 28.8^\circ\text{F.}; \Delta_2 = 91.4 - 77 = 14.4^\circ\text{F.}$$

Tomando la media aritmética:

$$\Delta t = \frac{\Delta_1 + \Delta_2}{2} = \frac{28.8 + 14.4}{2} = 21.6^\circ\text{F.}$$

Sustituyendo los valores en la ecuación  $Q/\theta = UA\Delta t$ .

$$A = \frac{3960}{10 \times 21.6} 18.3 \text{ ft.}^2 \text{ que convertidos en cm.}^2 \text{ dan}$$

$$18.3 \times 929 = 17,000 \text{ cm.}^2$$

### *Volumen útil del equipo*

Es aquel que debe contener las sustancias reaccionantes.

$$\text{Volumen aceite } 200/0.96 = 208,000 \text{ c.c.}$$

$$\text{Volumen H}_2\text{SO}_4 = 0.3 \times 200/1.82 = 32,600 \text{ c.c.}$$

$$\text{Volumen total} = 240,600 \text{ c.c.}$$

### *Dimensiones del equipo*

Para conocer las dimensiones del equipo se necesita resolver las siguientes ecuaciones:

$$\pi r^2 l = 240,600 \text{ c.c.}$$

$$2\pi r l = 17,000 \text{ cm.}^2 \text{ sin tener en cuenta el \u00e1rea del fondo.}$$

$$r = 28 \text{ cm.} \quad d = 56 \text{ cm.} \quad l = 97 \text{ cm.}$$

Como el sulfonador hay que darle cierto volumen libre que servir\u00e1 para que al agitar durante la sulfonaci\u00f3n no se tire el contenido, se va a considerar 125 cm. de altura.

En resumen: el sulfonador tendr\u00e1 56 cm. de di\u00e1metro y 125 cm. de altura.

Como el di\u00e1metro encontrado es casi igual al supuesto en el c\u00e1lculo del coeficiente h, no hay necesidad de recalcular.

## CALCULO DE LA POTENCIA REQUERIDA EN LA AGITACION

### *Elección del sistema de agitación*

Vamos a escoger un sistema de agitación de paletas combinado con un agitador tipo "herradura" que raspe las paredes del sulfonador.

El sistema de agitación de paletas tiene la ventaja de ser bastante eficiente, de construcción fácil y barata. Su desventaja es que produce una ligera estratificación del material que se agita, dando en consecuencia una buena agitación horizontal, pero normal a las paletas no muy eficiente. Además, consumen cierta energía para comunicar el material una ligera energía cinética, aumentando un poco la potencia requerida.

La agitación tipo "herradura" que tiende a raspar las paredes del sulfonador, es del mayor valor para mejorar el coeficiente de transmisión de calor, y principalmente en el enfriamiento de sustancias viscosas, ya que con esta clase de sustancias, la película en la pared del sulfonador es gruesa y el frío de dicha pared tiende a solidificar la película y hacerla cada vez más gruesa.

El gráficas de "Industria and Engineering Chemistry" de julio de 1931 y del Pierce "Chemical Engineering in Production Supervision" se ve notablemente el mejoramiento del coeficiente de transmisión de calor debido al uso de este tipo de agitadores. Tienen la desventaja de aumentar la potencia porque arrojan el material hacia el centro aumentando la potencia requerida por las paletas. Sin embargo, de las mismas gráficas, se ve que el aumento no es muy grande.

En un trabajo publicado por el "American Institute of Chemical Engineers" se recomienda el uso de la siguiente ecuación para el cálculo de la potencia requerida.

$$HP = 0.000129 L^{2.72} \mu^{0.14} N^{2.86} d^{1.1} W^{0.3} H^{0.6}$$

HP en caballos.

N revoluciones por minuto.

L longitud de las paletas en ft.

$\mu$  Viscosidad del líquido en lbs./ (ft.) (seg.).

$\rho$  densidad del líquido en lbs./ ft. cúb.

d diámetro del tanque en ft.

V ancho de las paletas en ft.

H altura del líquido en ft.

Esta ecuación comprende factores fijos que dependen de las propiedades del fluido y dimensiones del recipiente, y factores variables tales como ancho de paletas, largo de ellos y número de revoluciones por segundo.

Del estudio de la relación entre la potencia, número de revoluciones y el tiempo de agitación, se puede deducir lo siguiente.:

1º Pasando de cierto valor el número de revoluciones, éstas no influyen mucho en el tiempo de mezclado.

2º Que la potencia no es proporcional al número de revoluciones por segundo, sino que pasando de cierto número, una pequeña variación en el número de revoluciones por unidad de tiempo, causa un gran aumento en la potencia requerida.

Por lo tanto, se debe considerar un número de revoluciones que efectúe un mezclado en un tiempo dado con el menor consumo de energía.

Para el caso del aceite de ricino no se cuenta con datos suficientes para establecer curvas que relacionen los factores anteriores. Teniendo en cuenta casos semejantes se va a tomar 60 revoluciones por minuto.

Los datos para resolver la ecuación son los siguientes:

$$N = 1 \text{ rev./seg.}$$

$$L = 7 \text{ mts.} = 23 \text{ ft.}$$

$$\mu = 37 \times 0.0672 = 2.62 \text{ lbs./ (ft.) (seg.)}$$

$$\rho = 63 \text{ lbs./ft.}^3$$

$$d = 2 \text{ ft.}$$

$$W = 6 \text{ cm.} = 0.2 \text{ ft.}$$

$$H = 100 \text{ cm.} = 3.3 \text{ ft.}$$

Resolviendo la ecuación se obtiene 2 HP.

Teniendo en cuenta la eficiencia del motor y la conveniencia de tomar un margen de seguridad bastante amplia en estos casos, se va a tomar un motor de 3 HP.

En el sistema de agitación elegido y que viene en el dibujo adjunto, hay paletas laterales sujetas a a "herradura" y que giran en sentido contrario a las paletas centrales.

#### *Sistema de alimentación del ácido*

Para escoger el sitio y sistema de alimentación de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , se debe tener en cuenta que hay que alimentarlo lentamente y además, seguir el criterio de que la alimentación debe hacerse en el lugar donde la agitación sea más eficiente y procurando que el ácido se reparta uniformemente en toda la masa del aceite. Por lo tanto, se alimentará el ácido sulfonador por medio de dos tubos de plomo provistos de pequeñas perforaciones por donde pasará el ácido poniéndose inmediatamente su contacto con el aceite.

Una vez terminada la incorporación del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al aceite, éste se hace pasar a otro recipiente provisto de un sistema de agitación más sencillo. En este recipiente el aceite reposa y sufre el proceso de lavado y neutralización.



## CONCLUSION

En la sulfonación de aceites, a cada aceite corresponde una concentración crítica de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Llegando a ella, cesa la sulfonación. Esta concentración para el caso del aceite de ricino es aproximadamente de 73% en  $\text{SO}_3$ .

La concentración de ácido sulfúrico por usar queda determinada por condiciones esencialmente económicas.

Para obtener un producto de buena calidad es necesario un riguroso control de temperatura (de  $35^\circ\text{C}$ . a  $40^\circ\text{C}$ . para el aceite de ricino) y una agitación eficiente.

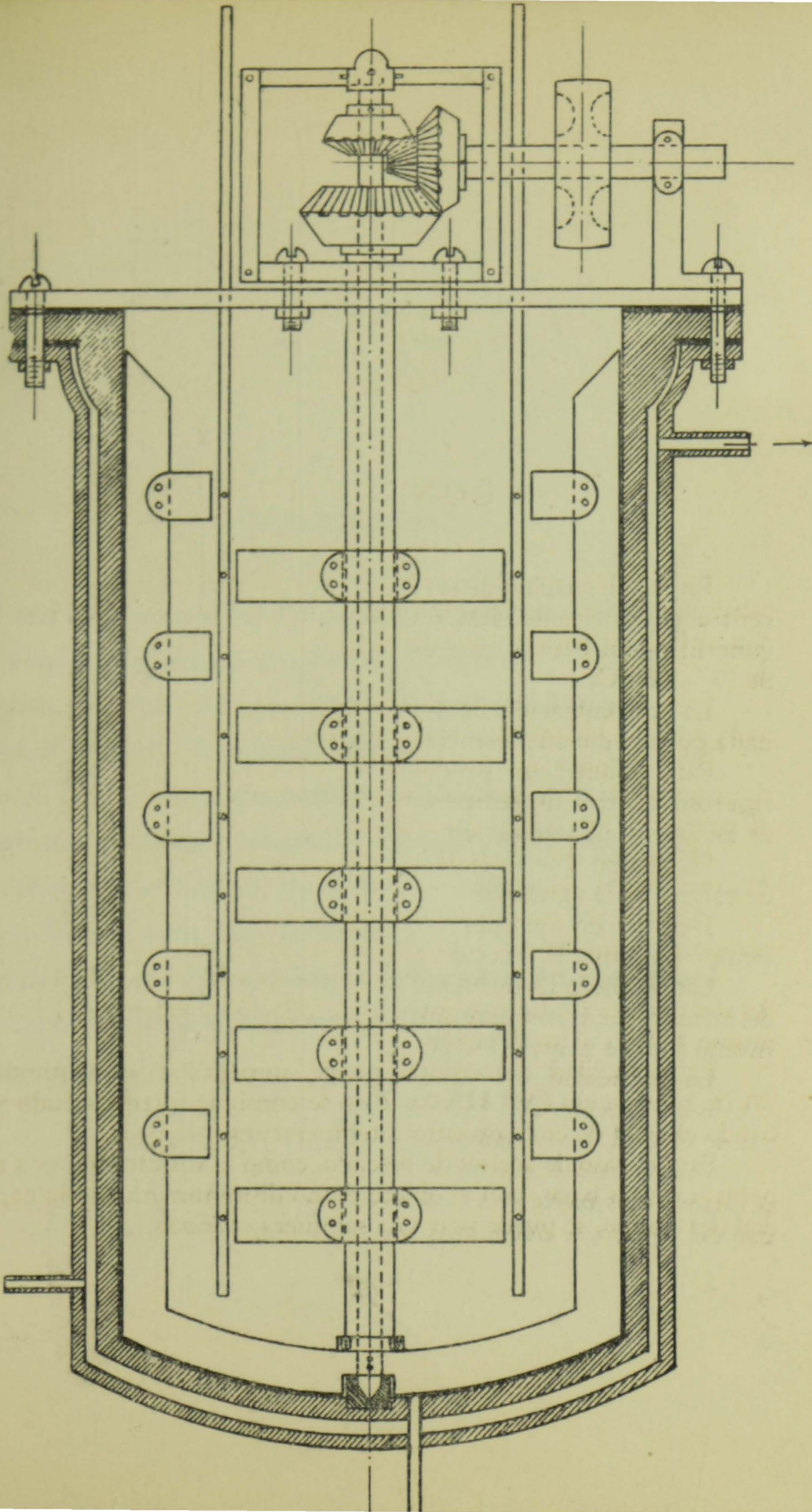
El tiempo que dura la sulfonación depende de la transmisión de calor y de la agitación.

Después de incorporar el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hay que dejar reposar cierto tiempo para que la reacción alcance su equilibrio.

Las propiedades de los aceites sulfonados dependen en gran parte del tiempo que transcurre entre la sulfonación y el lavado, del lavado mismo y de la neutralización.

La capacidad del equipo puede aumentarse aumentando el  $\Delta t$  de la ecuación  $Q/\theta = HA\Delta t$ . Esto se consigue introduciendo y sacando el agua de enfriamiento a temperatura más baja.

Para el caso de aceites de pescado, como la sulfonación es a temperaturas más bajas, con el objeto de no disminuir mucho la capacidad del equipo, se puede usar una salmuera enfriada.





## BIBLIOGRAFIA

- Chemical Engineering For Production Supervition.*—Pierce.  
*Unit Processes in Organic Synthesis.*—Groggins.  
*Elements of Chemical Engineering.*—Bodger and McCabe.  
*Chemical Engineers Handbook.*—Perry.  
*Principles of Chemical Engineering.*—Walker, Lewis y otros.  
*Industrial Chemical Calculations.*—Hougen and Watson.  
*The Chemistry of Leather Manufature.*—Wilson.  
*Vegetables Fats and Oils.*—Jamieson.  
*Sulphated Oils and Allied Products.*—Burton and Robertshow.  
*Revistas Industrial and Engineering Chemistry.*  
*Micro películas.*





