

**U. A. G. ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS**  
INCORPORADA A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO



TESIS DE  
INGENIERIA QUIMICA

**CALCULOS SOBRE UNA PLANTA DE  
DETERGENTES**

**JULIO /CASTRILLON VALDES**

GUADALAJARA, JAL., MEXICO.

- 1965 -

11965



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

**U. A. G. ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS**  
INCORPORADA A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO



TESIS DE  
INGENIERIA QUIMICA

**CALCULOS SOBRE UNA PLANTA DE  
DETERGENTES**

**JULIO CASTRILLON VALDES**

**GUADALAJARA, JAL., MEXICO.**

**A mis Maestros**

**A todos aquellos que con su  
benevolencia me ayudaron  
durante estos años  
de estudio.**

**11965**

**A MI MADRE**

que con su estímulo  
y ayuda, hizo posible  
esta realidad.

# INDICE:

## CALCULO SOBRE UNA PLANTA DE DETERGENTES

CAP. I—GENERALIDADES	Pág.
Concepto químico de detergente .....	7
Distintos tipos .....	10
CAP. II—SULFONACION	
Proceso químico y estructural .....	12
Acido sulfúrico y formas sulfonantes.....	13
Concentración .....	15
Calorimetría y termodinámica .....	19
Agitación y homogeneización .....	20
Separación y recuperación .....	20
CAP. III—PROCESO INDUSTRIAL CONTINUO:	
Diagramas de flujo .....	25
Explicación de los aparatos .....	26
Ventajas e inconvenientes en el uso del óleum o del SO <sub>2</sub> .....	29
Análisis de muestras .....	30
CAP. IV—BALANCE DE MATERIALES:	
Sulfonato .....	33
Materiales de relleno .....	36
CAP. V—CALCULOS CINETICOS Y TERMODINAMICOS:	
Calor de disipación y serpentines de enfriamiento.....	37
Tuberías y motor de flujo.....	47
Sistemas de agitación .....	49
CAP. IV—BALANCE ECONOMICO:	
Materias primas ..	50
Instalaciones y aparatos .....	51
Mano de obra .....	51
CONCLUSIONES .....	53
BIBLIOGRAFIA .....	54

# CALCULOS SOBRE UNA PLANTA DE DETERGENTES

## CAPITULO I

### I.—GENERALIDADES

#### BASES QUIMICAS DE UN DETERGENTE:

El concepto ordinario de una substancia detergente es bastante tania. cuerpo capaz de ejercer un efecto limpiador y humectante sobre superficies contaminadas por grasas o partículas diversas. Se toma en muchos casos como sinónimo de jabón porque éste ha poseído las cualidades anteriores desde tiempo inmemorial.

Pero el objetivo de la Química no es el de permanecer en las fronteras de lo aparente, sino en dar una explicación racional y coherente a toda la multitud de los fenómenos. De aquí la necesidad de sentar los principios que rigen el comportamiento de las substancias.

Para lograrlo hay que recurrir a los principios de la estructura molecular y sus fuerzas de interacción.

Los átomos efectivamente están sujetos a dos tipos de fuerzas: las de atracción y las de repulsión.

Si no existieran las primeras, no podrían reunirse los átomos entre sí para formar moléculas, o las moléculas condensarse del estado disperso gaseoso al líquido o al sólido.

Por otra parte, sin las fuerzas de repulsión, todos los átomos tenderían a reunirse en un sólo cuerpo incompresible, dato claramente contrario a la elemental experiencia.

Al presente, las fuerzas de atracción y repulsión interatómicas se consideran casi totalmente de naturaleza electrostática; los campos magnéticos y gravitacionales son de un orden tan pequeño a comparación de la densidad eléctrica de los protones y electrones, que para los cálculos ordinarios se desprecian. Por ejemplo en el átomo de hidrógeno, la atracción gravitacional entre el protón y el electrón es  $10^{-26}$  veces menor que la electrostática.

Por tanto se ha de buscar en ésta última la explicación de las ligaduras de valencia, la distancia interatómica, las fuerzas de Van der Waals y la mayor o menor influencia que pueden ejercer entre sí las distintas partículas.

Se ha visto que un cierto número de gases llamados nobles no se combinan fácilmente con ningún otro, ni siquiera consigo mismos; que además tienen un carácter común, el número de electrones de su última órbita es siempre constante e igual a ocho, con excepción del pequeño átomo de helio que tiene dos.

Como consecuencia se desprende que éste número de electrones periféricos representa el máximo de estabilidad eléctrico espacial, y que según las leyes de la probabilidad, todos los átomos serán más o menos estables en la medida de su similitud al equilibrio del gas noble.

## UNIONES ATOMICAS

Las uniones atómicas pueden ser de tres clases principales: electrovalencia, covalencia y coordinación.

**Electrovalencia:** En la electrovalencia, un átomo con pocos electrones en su última capa, se desprende de ellos a favor de otro con alta densidad electrónica periférica, de modo que el primero tienda a asemejarse a la estructura del gas noble inmediatamente anterior en la posición de la tabla periódica, y el segundo al del gas noble posterior.

Así pues un átomo al perder sus electrones de valencia, posee cargas positivas en exceso, y el que los recibe cargas negativas. Según la ley fundamental de la electrostática, cargas de signo opuesto se atraen, por lo que el ión positivo o catión se adherirá al ión negativo o anión, mediante la unión iónica o enlace electrovalente.

Por la ley de Coulomb, si la magnitud de la carga eléctrica es igual a " $e$ " y " $e'$ " la distancia que separa a los iones, despreciando las fuerzas de repulsión, la fuerza de unión es igual al producto de las cargas eléctricas dividido entre el cuadrado de la distancia que las separa  $F = K \frac{e e'}{r^2}$ , y la energía potencial:

$$E. P. = K \int_{\infty}^R \frac{E^2}{R^2} = - K \frac{E^2}{R}$$

**Covalencia:** La covalencia es el tipo de unión atómica en que dos átomos participan un par electrónico que gira simultáneamente alrededor de los dos.

A diferencia de la electrovalencia, las capas electrónicas se estabilizan no por traspaso o cesión de electrones, sino por participación y penetración mutua de las órbitas externas.

Cuando se trata de dos átomos diferentes, sucede un fenómeno de gran importancia en el tema que nos ocupa: la órbita del par electrónico se desplaza casi siempre hacia alguno de los dos núcleos, creando un campo eléctrico descompensado, que a semejanza de un imán tiene su polo positivo y negativo. Es lo que toma el nombre de dipolo.

Se puede decir que el estado iónico es el máximo dipolo que se puede formar entre dos átomos, ya que la órbita se ha desplazado tanto, que sólo pertenece al anión. Por el contrario, cuando no existe desplazamiento alguno, como en el caso de una molécula isotómica como el  $H_2$ , se dirá que es apolar.

**La Coordinación:** Es un tipo de unión en cierta manera intermedio entre la covalencia y la electrovalencia. En ella un sólo átomo proporciona el par electrónico que girará en torno de ambos átomos, por lo que en ésta unión siempre habrá desplazamiento eléctrico—negativo en dirección del participante, con creación de un fuerte dipolo.

Dentro de una solución, la presencia de iones, y polos de signos opuestos da lugar a una variada gama de interacciones posibles, de



atracciones y repulsiones entre cargas de distinto o igual signo. Los campos eléctricos ocasionan también una modificación en las trayectorias de los electrones, es decir que se forman dipolos inducidos en átomos y moléculas de por sí neutras, y la atracción entre polos de signo opuesto.

Conforme a la ley fundamental de la electrostática, las partículas constituyen agrupaciones espaciales o lineales más o menos estables y así son factibles las fuerzas de Van der Waals, la condensación de los gases en líquidos o sólidos, la cohesión de la materia, la disolución de los electrolitos en solventes polares o de los cuerpos orgánicos en líquidos apolares, la difusión molecular, la cristalización, y todo el sinnúmero de fenómenos físico-químicos que se relacionan con la interacción entre micro partículas.

Entre uno de éstos fenómenos se encuentra el tema que nos ocupa "LA DETERGENCIA".

¿Por qué una sustancia es capaz de solubilizar las materias grasas y ejercer un efecto limpiador de "arrastre" sobre partículas contaminantes?

Ante todo puntualicemos la naturaleza del agua, medio indispensable y universal a las reacciones de detergencia.

El agua posee un tipo de molécula en que un átomo de oxígeno está unido por enlaces covalentes y a un ángulo de  $105^{\circ}$  a dos átomos de hidrógeno. Como aquél es más electronegativo que éstos, existe un desplazamiento electrónico o dipolo de un valor de 1.84 Debys o  $1.84 \times 10^{-18}$  U.E.S.-cm

El agua disuelve a todos los compuestos electrovalentes o polares por su capacidad de perturbar el equilibrio iónico de éstos, y formar uniones de fuerza suficiente para contrarrestar las de van der Waals y dispersar el soluto.

Una sustancia es miscible o soluble en agua en la medida de su descompensación eléctrica natural o inducida, es decir de su dipolo y de su ionización.

Por tanto en un detergente, la primera característica electrónica para explicar su solubilidad en agua es la de ser una molécula altamente polar, con sus cargas eléctricas concentradas para que pueda tener lugar sobre su radical hidrófilo la condensación de las moléculas acuosas que lo solubilizan.

Otra característica es la de volver solubles los cuerpos que de por sí no lo son, y de disminuir la tensión superficial entre las fases micela-solvente y crear una emulsión.

La detergencia puede efectuarse de varios modos:

El primero es por medio de la reacción química llamada saponificación o desdoblamiento de los ésteres en sus componentes polares: el alcohol y la sal de ácido graso bajo la acción de un hidróxido fuerte. El álcali fija su oxhidrilo sobre el carbono del radical alcohol y ocasiona la ruptura del enlace estérico con formación de dos productos solubles en agua. Se dice entonces que hay detergencia por hidrólisis.



El segundo modo que es el más frecuente se efectúa por vía físico-química.

Aquí las fuerzas electrostáticas juegan un papel determinante.

Una larga molécula orgánica provista de un dipolo hidrófilo terminal participa de las propiedades comunes a las dos fases de una emulsión agua-aceite, y puede servir de agente dispersante y estabilizador de micelas hófobas, insolubles de por sí en agua, pero que debido a la disminución de la tensión interfacial creada por el agente humectante, sean emulsionadas y arrastradas del cuerpo contaminado.

En efecto, según la teoría de Hildebrando, los radicales orgánicos de las moléculas detergentes se orientan debido a las fuerzas de van der Waals al rededor de las partículas insolubles, al mismo tiempo que sus extremos polares, solubles en agua facilitan su emulsificación.

La detención por adsorción tiene lugar cuando un cuerpo condensa sobre su superficie las partículas indeseables que se pongan en contacto con él, con la consiguiente separación de los demás elementos de la mezcla.

Una de las aplicaciones más importantes es la llamada adsorción cromática o eliminación de los pigmentos coloreados que impurifican una solución.

## DISTINTOS TIPOS DE DETERGENTES:

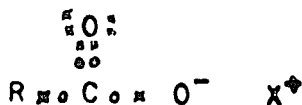
Aunque en teoría pueden analizarse los diferentes caminos por los que una partícula llega a ser solubilizada, emulsionada o adsorbida, en la práctica un detergente actúa simultáneamente de los tres modos vistos.

Los exclusivamente alcalinos necesitan una regulación cuidadosa de las concentraciones y el tiempo y por eso su uso está limitado a determinados procesos industriales.

La mayoría de los que se encuentran en el mercado son derivados orgánicos con un grupo iónico terminal.

Los jabones que tanta importancia han tenido desde tiempo remoto son las sales alcalinas de los ácidos grasos palmítico, margárico, estearico, oleico etc., y en general de los derivados carboxílicos de los hidrocarburos alifáticos.

Su fórmula electrónica general es



En donde X es el metal alcalino, y R cualquier cadena abierta. La resonancia entre los electrones covalentes de los dos oxígenos

origina una cierta polaridad y ionización del catión alcalino, lo que le confiere la propiedad de ser perfectamente soluble en agua, a la vez que su función orgánica, la de englobar las partículas de grasa y formar emulsiones estables, con ellas, siendo así fácilmente eliminadas.

Entre los detergentes y humectantes sintéticos de reciente invento encontramos los siguientes tipos:

Sulfatos de los alcoholes de larga cadena alifática.

Monosulfatos de monoalcoholes.

Esteros de los alcoholes primarios o secundarios sulfonados.

Ámidas de alcoholes sulfonados.

Esterificados parciales de la poliglicerina o de la pentaeritrita.

Alquil amil sulfonatos alcalinos

Esteros derivados del glicol

Sales de polialcohol—aminas

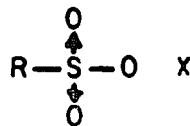
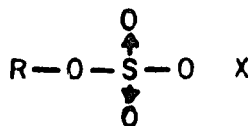
Jabones de actividad catiónica del grupo de la sapamina.

Como puede observarse, los derivados del azufre ocupan un primer término.

Todos ellos tienen una característica común:

La de resultar de la combinación de un hidrocarburo alifático o aromático de peso molecular elevado con un compuesto oxigenado del azufre hexavalente.

Se presentan principalmente dos estructuras diferentes:



Cuando el radical orgánico está unido al azufre por intermedio de un oxígeno, se denomina derivado sulfatado, y en el otro caso sulfonado.

Los sulfatos de alquilo resultan de la neutralización parcial del ácido sulfúrico con un alcohol lineal, con eliminación de agua. Se forma entonces el monoéster sulfúrico, que combinado con hidróxido sódico da la sal correspondiente.

Los sulfonatos en cambio representan un tipo de unión más firme entre el carbono y el azufre, resistente a los P.H. alcalinos o ácidos, con gran labilidad del catión terminal por ser más enérgico el campo electroactivo, no compensado en parte por el oxígeno intermedio. Por eso son estables en presencia de aguas duras y no se hidrolizan fácilmente.

Los derivados sulfatados en cambio, aun que buenos detergentes y humectantes para ciertos usos, no conservan su solubilidad en presencia de los cationes de metales pesados, y bajo condiciones enérgicas sufren la reacción de desesterificación.

Por esta razón, de más de un centenar de compuestos detergentes, como tintos y estabilizadores coloidales, diezmos los del azufre, a aquellos que probablemente supe un a los demás en importancia indus-

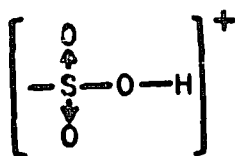
trial y económica, así como en la facilidad para obtener la materia prima, son los derivados sulfónicos alquil-arílicos, en los que un núcleo benzénico sulfonado está unido a una cadena alifática de 8 a 16 átomos de carbono.

Las amplias perspectivas que se nos ofrecen en esta incipiente industria, destinada a alcanzar en México un alto desarrollo, dadas sus necesidades demográficas y el crecimiento de industrias abastecedoras de reciente funcionamiento, son los motivos que me impulsaron a escoger este tema como objeto de mi investigación.

## CAPITULO II

### SULFONACION:

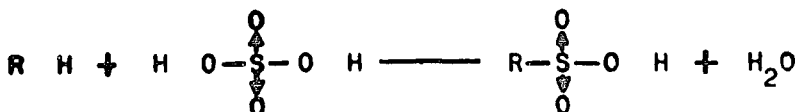
La sulfonación es un proceso químico en el que a un compuesto orgánico se le incorpora el enlace covalente entre un carbón y el azufre del radical sulfónico:



Se pueden presentar dos casos principales:

El primero es la sulfonación con ácido sulfúrico.

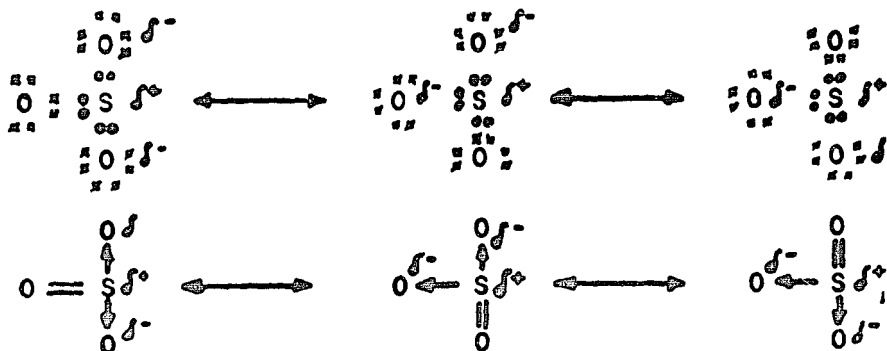
El oxhidrilo del ácido se combina con el hidrógeno activado del hidrocarburo para formar agua, y estas uniones son reemplazadas por la covalencia sulfónica.



El segundo es la reacción con el anhídrido sulfúrico: en que el azufre, electropositivo por la doble coordinación con los oxígenos, se une al radical orgánico dador de electrones, y el hidrógeno convertido en protón emigra al oxígeno terminal electronegativo.

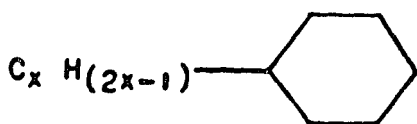


El anhídrido sulfúrico, según la moderna definición de Lewis, es un ácido, porque es capaz de aceptar un par electrónico suplementario que complete el octete interno del azufre en una de sus fases resonantes

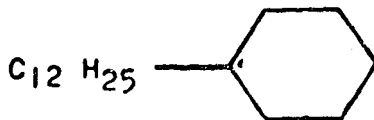


Debido a la doble coordinación, el átomo de azufre presenta una carga parcial positiva apta a la recepción del par electrónico covalente que le será suministrado por el carbón activado del compuesto orgánico.

Tomemos como ejemplo el caso de los compuestos alquil-arílicos, en que una larga cadena saturada se une al anillo bencénico según la siguiente estructura:



Alquil-benceno



Dodecil-benceno

El radical parafínico, electrónicamente más estable, tiene la propiedad de polarizar ligeramente el enlace alquil arilo y activar los electrones resonantes de las posiciones orto y para, quienes, en el concepto moderno actuarán como bases electro-donadoras del enlace sulfónico.

Se dice que es un radical orientador de primer orden porque son las posiciones antes mencionadas las que actúan como "base" en el concepto moderno.

Debido a dificultades estéricas, la posición orto tiene muy bajos rendimientos, y aún con el aumento de la temperatura, lo poco que se formó sufre la transposición para-sulfónica.

## ACIDO SULFURICO EN SUS DISTINTAS FORMAS SULFONANTES:

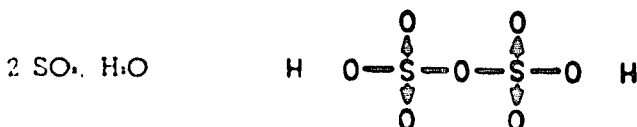
Según la definición de Arrhenius: ácido es una substancia que al disolverse en el agua se ioniza dando cationes hidrógeno o protones libres

Como hemos visto, el anhídrido sulfúrico, aún antes de disolverse en agua puede efectuar directamente los mismos enlaces que el ácido sulfúrico, inclusive con mayor rapidez.

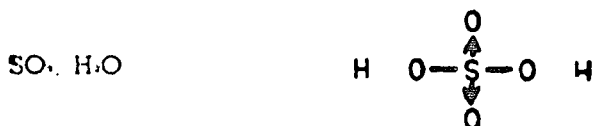
Por eso, aún bajo la forma de anhídrido y sin estar ionizado actúa como tal: "un cuerpo aceptor de electrones".

Según su grado de hidratación, el  $\text{SO}_3$  adquiere diferentes valores en sus constantes termodinámicas: calor de reacción, energía libre, calor específico, conductividad etc., que caracterizan a los siguientes compuestos de fórmula definida:

Hemihidrato o ácido piro-sulfúrico (óloum 45.3%)



Monohidrato o ácido sulfúrico 100%



Dihidrato o ácido sulfúrico 84.6%



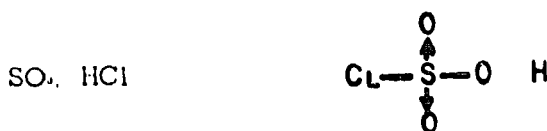
Trihidrato o ácido sulfúrico 71.3%



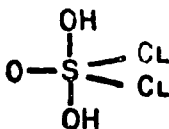
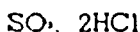
Existen también otros compuestos sulfonantes derivados de la combinación del anhídrido sulfúrico con otras moléculas.

Ejemplos son:

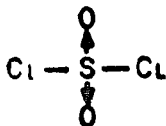
Acido cloro-sulfónico



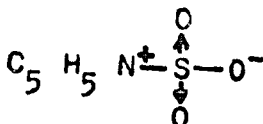
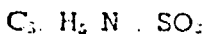
## Acido dicloro—sulfónico



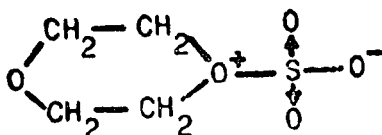
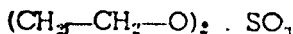
## Cloruro de sullurilo



## Acido piridin sulfónico



## Sulfodioxano



Los anteriores compuestos son más o menos activos de acuerdo con la mayor o menor saturación electrónica del azufre, y la basicidad de la molécula con la que se combinan. Son usados cuando ésta requiere condiciones termodinámicas más moderadas.

En la fabricación de detergentes, sin embargo, se usa el anhídrido sulfúrico casi exclusivamente, ya sea puro, diluido en gases o en combinaciones acuosas, dada la facilidad y eficiencia de la reacción, su menor costo, y la eliminación de instalaciones secundarias para recuperación de disolventes o subproductos.

## INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION

En el desarrollo de la reacción de sulfonación existe un factor de primera importancia en lo que respecta a la constante de "equilibrio" y a la cinética química: el factor CONCENTRACION del elemento sulfonante.

Se ha encontrado experimentalmente que abajo de un cierto límite, la reacción se detiene en un punto de equilibrio propio del compuesto que se va a sulfonar.

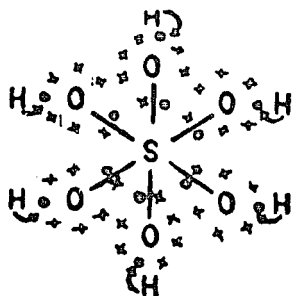
Se ha encontrado experimentalmente que abajo de un cierto límite, la reacción se detiene en un punto de equilibrio propio del compuesto que se va a sulfonar.

Guyot designó a ese % de  $\text{SO}_3$  mínimo con la letra "π" y encontró que para el benceno su valor es de 64%  $\text{SO}_3$ , o sea el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  11%  $\text{H}_2\text{O}$  o sulfúrico de 78.6%.

A pesar de que conforme aumenta la dilución, aumenta también la ionización de los cationes hidrógeno (H) de acuerdo con la reacción:



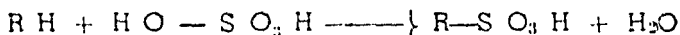
Disminuye en la misma medida la fuerza sulfonante, que no depende del grado de ionización según el concepto de Lewis, sino de su polaridad coordinada y del azufre positivo electrofílico. Por las fórmulas estructurales se observa que el agua, al ir formando el tipo hidratado de molécula, transforma las coordinaciones en covalencias simples y estabiliza el átomo central hasta el extremo límite del trihidrato.



Aquí el agua actúa como 'base' porque su oxhidrilo suministra el par electrónico al azufre, al mismo tiempo que el catión hidrógeno forma un enlace electrovalente con el otro oxígeno descompensado.

Por lo tanto, el agua se combina con el  $\text{SO}_3$  e inhibe la reacción hasta el punto de equilibrio representado por la concentración efectiva "π" a una temperatura dada.

Debe recordarse que conforme transcurre ésta, va liberándose agua como subproducto, disminuyendo la concentración efectiva de la mezcla.



En el caso de la sulfonación del dodecil-benceno, se ha visto que en la práctica no puede trabajarse con ácido de concentración final inferior al 90% (73.4% de  $\text{SO}_3$ ), lo que supone un íntimo contacto de los reactivos durante varias horas como mínimo.

Tratándose de la sulfonación por el método continuo, las necesidades del equipo implican una reducción de los tiempos de contacto, y por tanto un aumento de la concentración efectiva final: 97% de sulfúrico o 79% de  $\text{SO}_3$ .

Por encima de la concentración 100% de sulfúrico o 81.6% de  $\text{SO}_3$ , el tiempo de reacción es muy pequeño, casi instantáneo, porque el  $\text{SO}_3$  libre se combina tan pronto se pone en contacto con el dodecil-benceno.



Para calcular en la monosulfonación las concentraciones iniciales necesarias para que al final resulte otra determinada, Courtot encontró esta fórmula.

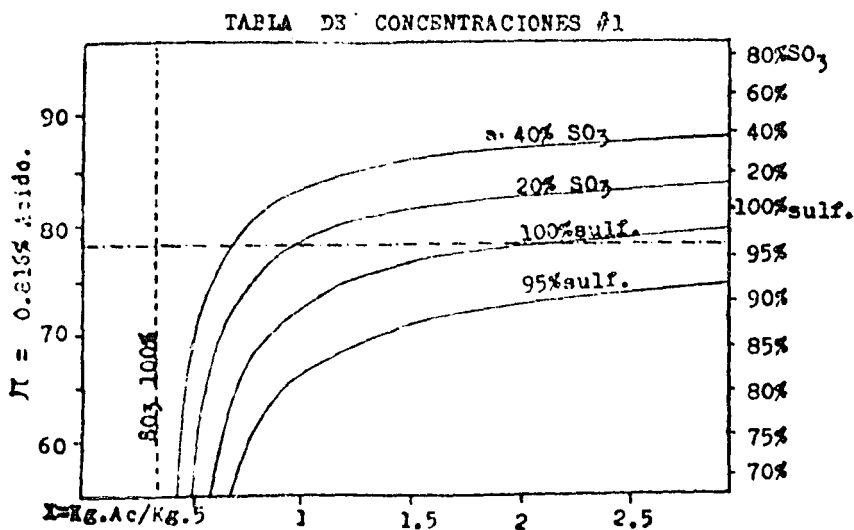
$$X = \frac{80(100 - \pi)}{P.M. (\alpha - \pi)}$$

en la que "X" es el peso del ácido por kilo de compuesto orgánico. "a" es el % de anhídrido sulfúrico inicial y "P.M." en este caso, el peso molecular del dodecil—benceno igual a 246.

Luego la fórmula se reduce a:

$$X = 0.325 \left( -\frac{100 - \pi}{\alpha} - \frac{\pi}{X} \right)$$

Tabulando la ecuación de Courtot para distintas concentraciones iniciales "a" resulta la gráfica siguiente:



Las abscisas indican la relación de sulfonación: Kgs. de  $H_2SO_4$  por 1 kg. de dodecil—benceno.

Las ordenadas la composición porcentual del ácido residual.

Para procesos discontinuos, la línea de separación = 73.4%  $SO_3$  (90% sulf.) es el límite inferior de las relaciones permisibles para una curva de composición inicial "a" fija.

Para procesos continuos en que los tiempos de reacción sean abreviados, la línea de ordenada = 73.4%  $SO_3$  (95.6% sulf.) indica las condiciones óptimas de trabajo.

Como puede apreciarse en la gráfica, la relación ponderal entre el ácido sulfúrico y el dodecil—benceno, varía en relación inversa a la concentración inicial del ácido.

Si "a" es igual a la ordenada límite, X se convierte en infinito en el punto en que la curva corta a su asíntota. A medida que se escogen puntos de igual ordenada pero de menor abscisa, la relación de pesos disminuye hasta el valor crítico de 0.325 kgs. de SO<sub>3</sub> por kg. de dodecil-benceno, en que una mol de anhídrido sulfúrico reacciona estequiométricamente con una mol de alquil-arilo, sin eliminación de agua y por tanto de manera completa.

La reacción es:



Prescindiendo de otros factores que se estudiarán más adelante se observa que la mayor concentración del sulfonante implica su mejor aprovechamiento cuantitativo y un tiempo de reacción más corto.

## CALORES DE REACCION Y TABLA TERMODINAMICA

Aunque la mayor concentración del agente sulfonante evita el problema de los ácidos residuales, trae también uno de vital resolución. La sulfonación es un proceso exotérmico y cuando se efectúa demasiado rápido, ocasiona hasta la carbonización de los productos.

El calor desprendido al combinarse 1 kg. de anhídrido sulfúrico (g) con la cantidad necesaria de dodecil-benceno es de 441.4 KCal/Kg. SO<sub>3</sub>, o dicho de otra manera, puesto que la relación de pesos moleculares es de 246.80, cada kilo de SO<sub>3</sub> gaseoso sirve para monosulfonar 3.075 kgs. de dodecil-benceno con desprendimiento de 441.4 KCalorías.

El calor de vaporización del SO<sub>3</sub> a 30°C. es de 129 KCal/Kg. por lo que si en vez de usarlo en estado gaseoso se usa en el líquido, el calor de sulfonación disminuye a 312.4 KCal/Kg.

A medida que disminuye el % de SO<sub>3</sub> del óleum y del ácido sulfúrico, el proceso va siendo más moderado, porque parte del calor de sulfonación se gasta en romper el enlace SO<sub>3</sub>-xH<sub>2</sub>O cuya disociación es endotérmica.

El estudio de los calores de formación de los diferentes hidratos sulfúricos a partir del SO<sub>3</sub> gaseoso y del agua liq. es particularmente orientador, porque nos indica la cantidad de energía absorbida en la disociación de estos enlaces, y que se disminuyen del calor total de sulfonación.

### CALORES DE FORMACION DE LOS HIDRATOS SULFURICOS:

(A partir de SO<sub>3</sub> g y H<sub>2</sub>O l. a 30° C.)

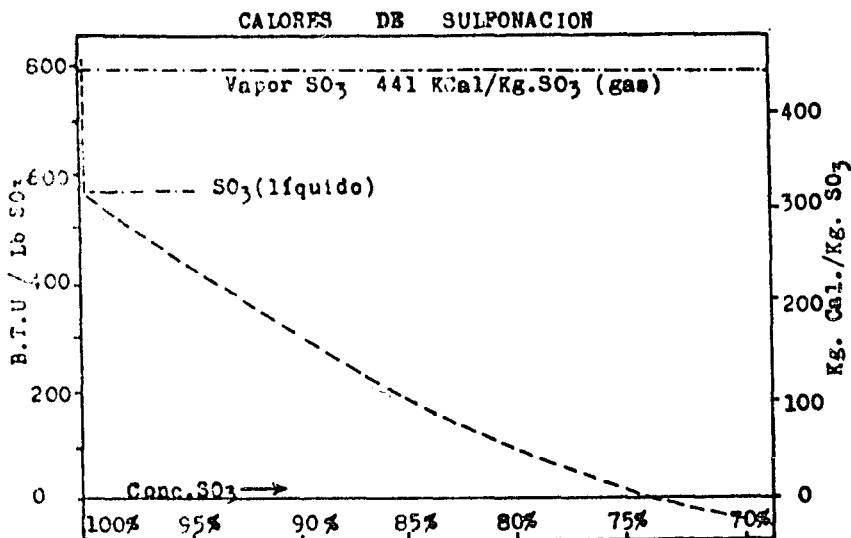
SO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O . . . . .	276.2 KCal / Kg. SO <sub>3</sub>
SO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O . . . . .	378 " "
SO <sub>3</sub> + 2H <sub>2</sub> O . . . . .	467 " "

Al diluirse en agua, el SO<sub>3</sub> desprende el calor equivalente a la formación de un hidrato. Para llevar a cabo la sulfonación con este hi-

dirato hay que reemplazar una ligadura por otra, con menor desprendimiento de energía

El calor de sulfonación se obtiene restando de 441.4 KC./K el calor de formación del hidrato con el que se trabaje.

Al tabular, sobre las abscisas el porcentaje de  $\text{SO}_3$  del ácido sulfonante, y sobre las ordenadas el calor de sulfonación en Kg. Cal./Kg.  $\text{SO}_3$  tenemos la gráfica siguiente para el dodecil-benceno;



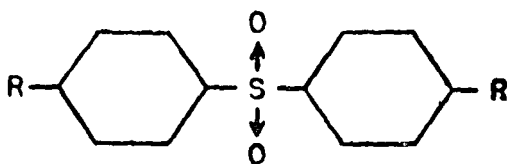
La ordenada máxima corresponde a la sulfonación con  $\text{SO}_3$  gaseosa; disminuye con el  $\text{SO}_3$  líquido, y después de una manera continua van decreciendo los valores hasta el de 73.4%  $\text{SO}_3$  (90%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) en que la curva corta el eje  $Q = 0$  y pasa a los valores negativos.

La porción izquierda de la gráfica representa las reacciones exotérmicas en las que hay que procurar una efectiva disipación de calor, y la porción derecha, las endotérmicas, en las que hay que calentar la mezcla sulfonante a fin de lograr un rendimiento suficiente.

## TEMPERATURA y DISIPACION DE CALOR:

La temperatura óptima a la monosulfonación del alquilarilo depende de la concentración del sulfonante.

Con un ácido débil, inferior al monohidrato, basta con mantenerla alrededor de  $60^\circ \text{C}$ . cuando se trabaja con óleum no debe excederse de los  $25$  a  $30^\circ \text{C}$  porque sino se favorece la producción de la dialquil aril- sulfena, nula en cuanto a propiedades detergentes por estar bloqueado el radical sulfónico entre dos cadenas orgánicas, con la consiguiente disminución en la calidad del producto.



**SULFONA**

En el caso del anhídrido sulfúrico gaseoso, además de la temperatura, que no debe pasar de los 25°C, hay que verificar de modo cuidadoso, que en ningún caso se encuentre en exceso sobre la cantidad teórica, porque debido a su alto poder exotérmico, produce hasta la carbonización de la materia orgánica que aparece en forma de color parduzco sobre lo que debiera tener un acabado blanco.

Esto se lleva a cabo mediante los dosificadores y los intercambiadores de calor.

En los procesos continuos, que son de los que me voy a ocupar preferentemente, la sulfonación se efectúa ya sea con óleum o con SO<sub>3</sub> gaseoso, y por tanto el problema principal del equipo es la disipación del calor, a través de enfriadores de flujo constante durante todo el tiempo de operación.

### **AGITACION y HOMOGENEIZACION:**

Para el proceso continuo de reacción rápida, los ingredientes deben ser puestos en contacto de una manera íntima y estequiométrica, para evitar sobrecalentamientos y carbonizaciones locales.

El método más sencillo consiste en añadir el óleum o el anhídrido sulfúrico sobre una gran masa reactante, con enérgica agitación. Así el efecto es menos brusco y el calor de sulfonación distribuido en toda la pasta puede ser eliminado con más facilidad.

También la calidad del producto se mejora por el "control" en la entrada continua de los reactivos.

Para una buena agitación y disipación de calor, el sistema óptimo es el de propulsor central de alta velocidad y serpentines concéntricos de entriamiento para el retorno del sulfonato. Es posible entonces la homogeneización de la pasta y la regulación de la temperatura del reactor.

### **DECANTADO y ACIDO RESIDUAL**

Durante la sulfonación, el agua de hidratación que acompaña al SO<sub>3</sub> se libera, restando paulatinamente fuerza al ácido residual. Por eso, como puede observarse en la tabla No. 1, con un límite práctico de concentración final de sulfúrico de 95.6%, se necesitan 2 kgs. de ácido 100% para sulfonar 1 kg. de dodecil-benceno (5.0/1 moles). Con el óleum 20% basta 1 kg. (kg. (2.62/1 moles) y el límite está representado por el SO<sub>3</sub> que a no liberar agua de hidratación consume la cantidad estequiométrica 0.325 kg./kg. idéntica a la relación de pesos moleculares 80/246.

Por tanto, siempre que no se trabaje con  $\text{SO}_3$  100% queda una parte del ácido metálico sin reaccionar que hay que separar del sulfonato.

El método más fácil es el decantado.

El ácido tiene densidad mayor que el alquil—arilo, por lo que se deposita poco a poco en el fondo.

Para ayudar al rompimiento de la emulsión entre las fases se somete la mezcla a una dilución previa que permita al ácido alcanzar una concentración de 80%.

Disminuyendo la viscosidad, se separan al cabo de algún tiempo las dos capas en un decantador continuo. La inferior de ácido residual y la superior de materia activa.

La separación sin embargo, no puede ser total. Las solubilidades mutuas y la occlusión de partículas microscópicas impiden la recuperación de más allá del 85% del ácido teórico.

El resto acompaña al ácido sulfónico, y después de la neutralización aparece como sulfato sódico.

De la misma manera hay un pequeño arrastre de 0.2 a 1% de ácidos sulfónicos en el seno del sulfúrico.

## CAPITULO III

### PROCESO INDUSTRIAL CONTINUO

Los procesos continuos representan uno de los grandes éxitos de la ingeniería química en los últimos tiempos, por lo que muchos investigadores han orientado sus esfuerzos en este sentido.

Sus ventajas sobre el método de "cargas" discontinuas es claramente percibido.

Primero, la constancia de los factores termodinámicos: flujo, presión, temperatura, concentración, viscosidad etc., permite una calidad uniforme y mayor pureza del acabado.

En segundo lugar, los adelantos modernos en la instrumentación permiten la instalación de dosificadores y reguladores de flujo, termostatos, rotenciómetros, válvulas de seguridad o recirculación etc., que simplifican en gran modo la operación de la planta, con el consiguiente ahorro en mano de obra.

La sulfonación continua del DODECIL—BENCENO se puede efectuar por dos métodos principales: con óleum y con anhídrido sulfúrico caseoso.

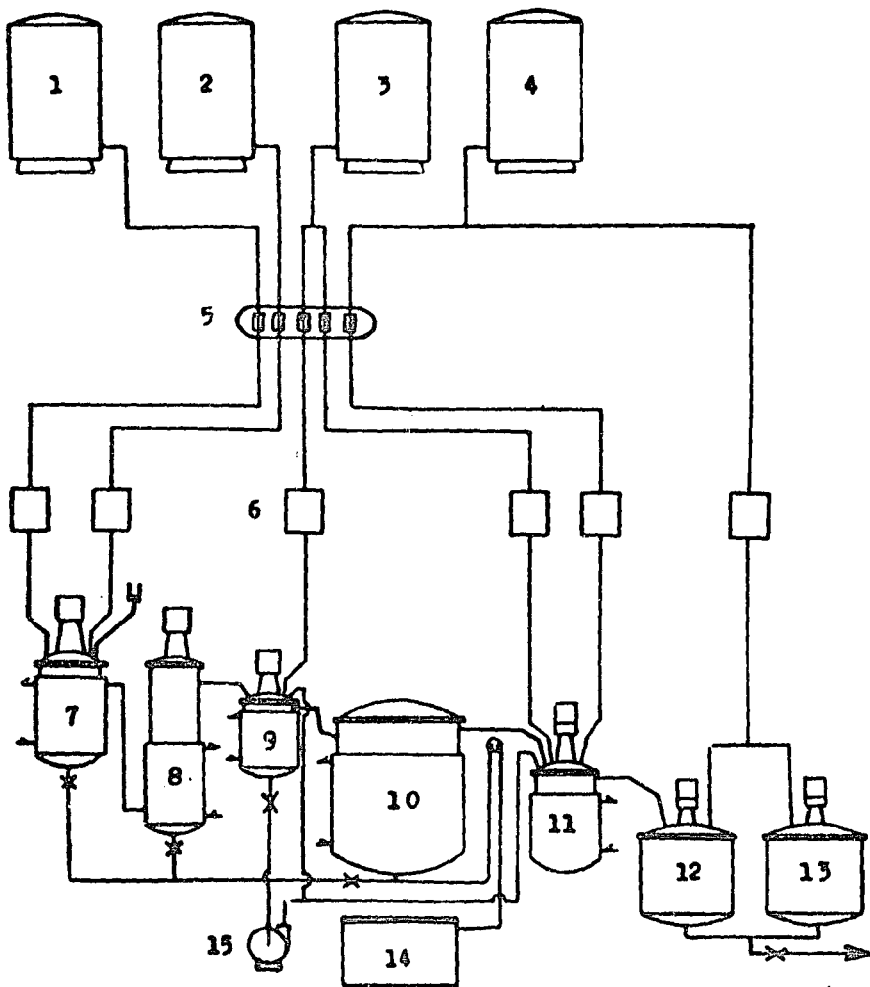
#### METODO DE SULFONACION CON OLEUM AL 20%

El diagrama de flujo para la sulfonación con óleum es el siguiente:

La materia prima no fluye a los tanques de operación: En el (1) el óleum al 20%, en el (2) el dodecil—benceno, en el (3) el agua y en el (4) la solución acuosa diluida al 40%.

Pueden de agua a la unidad rectificadora (5), que con pistones de volumen ajustable bombean las cantidades necesarias a los depósitos superiores de control (6).

**DIAGRAMA DE FLUJO  
SULFONACION CON OLEUM**



**Tesis de Ing. Químico  
Julio Castrillón V.**

En el sulfonador (7) van cayendo a ambos lados las proporciones de sulfúrico y alquil - ceno en una relación de peso igual a 1:1, que se mezclan durante  $\frac{1}{2}$  hora como tiempo promedio con la masa reactiva agitada por aros helicoidales a través de los serpentines y chaquetas de enfriamiento.

Por la parte superior del sulfonador se descarga de modo continuo el excedente de la mezcla, que pasa al homogeneizador (8), on

donde termina de ponerse en íntimo contacto a fin de completar la reacción de las partículas emulsionadas de alquil-arilo con el óleum, cada vez más pobre en  $\text{SO}_2$  libre.

El volúmen del homogeneizador se calcula de modo que la mezcla permanezca en agitación por un tiempo promedio de una hora, con lo que se considera acabada la conversión de los reactantes en ácido sulfónico y sulfúrico de 95%. El rendimiento es de un 96 a 98% sobre la cantidad de alquil-arilo teórica.

En el depósito de dilución (9) se introduce el agua necesaria para bajar la concentración del sulfúrico de 95 a 80%, de modo que al romperse la emulsión sulfonato-ácido y disminuir la viscosidad de la pasta, se obtenga mejor decantación.

En el separador o decantador (10) de un volúmen equivalente a 8 horas de flujo, se recoge mediante un sifón por la parte inferior el ácido sulfúrico y por la superior la pasta sulfonada y un arrastre de exceso de ácido entre el 15 y el 20% sobre el teórico recuperable. La separación completa es incosteable y difícil de realizar por la similitud de los radicales sulfónico y sulfúrico, además que el sulfato sódico que resulta de la neutralización con sosa no perjudica las propiedades detergentes del producto, sino las favorece como "substancia de relleno" en unión con los fosfatos, carbonatos y silicatos alcalinos.

En el neutralizador (11) se revuelve la pasta con la cantidad necesaria de sosa para convertir el ácido sulfónico en dodecil-bencen-sulfonato sódico, y el ácido sulfúrico arrastrado en sulfato sódico; el punto preciso de neutralización, y el que más conviene a las operaciones posteriores es el de un P.H. de 7.5.

Aquí se añade además agua suficiente para que se convierta la pasta en fluido manejable con un 30 a 35% de sulfonato sódico en disolución.

Este se pasa a los tanques finales (12) y (13) donde para terminar el proceso químico, recibe pigmentos y aditivos blanqueadores clorados (hipocloritos, tinopal, color).

La segunda serie de procesos que intervienen en una fábrica de detergentes, y de los que hará una breve mención, son principalmente de tipo físico y mecánico: mezclas de la materia activa con las sustancias de relleno en un porcentaje de acuerdo a la calidad del producto que se desee, el bombeo y atomizado del líquido homogeneizado a través de boquillas de alta presión en una torre secadora accionada con aire caliente, y por fin el tamizado, perfume y empaque para expedición al comercio.

## METODO DE SULFONACION CON ANHIDRIDO SULFURICO GASEOSO

La sulfonación con  $\text{SO}_2$  químico comprende dos procesos distintos.

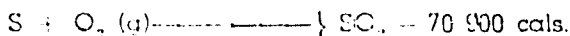
El primero es la producción del  $\text{SO}_2$  a partir del azufre y del oxígeno del aire, el segundo la sulfonación propiamente dicha.

## I—PRODUCCION DEL ANHIDRIDO SULFURICO

Para obtener lo primero se siguen los mismos pasos iniciales que para la fabricación del ácido sulfúrico por el método catalítico o de contacto.

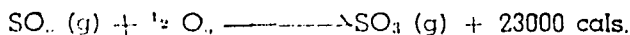
Un exceso de aire atmosférico se hace pasar por un calentador (1) y un secador (2), en donde baja la humedad que pudiera contener y entra en combustión con azufre de gran pureza previamente fundido (3) y atomizado en el quemador (4).

La ecuación química de la combustión es la siguiente:



A una temperatura comprendida entre los 400° y 450° pasan los gases de la combustión: (anhídrido sulfuroso, aire en exceso, nitrógeno) a la torre catalítica (5)

Al ponerse en contacto con el catalizador, generalmente pentóxido de vanadio  $V_2O_5$ , depositado sobre bauxita o cualquier otro material inerte, el anhídrido sulfuroso se combina con el oxígeno del aire en exceso, y se transforma en  $SO_3$  anhídrido sulfúrico, según la ecuación:



### TABLA TERMODINAMICA DE $SO_3$

T °C.	$K_p = pSO_3 / pSO_2 \cdot pO_2^{1/2}$	% rendimiento
400°C.	397.0	99%
500°C.	48.0	93%
600°C.	9.5	75%
700°C.	2.6	48%

La temperatura teórica óptima a la que debe efectuarse la oxidación catalítica es, como puede apreciarse en la tabla en función de la constante de equilibrio  $K_p$ , a la presión atmosférica, de 400°C. En la práctica, la rapidez de la reacción y la eficiencia del catalizador mejoran con la elevación de la temperatura hasta los 430°C

El  $SO_3$  diluido al 7% en volumen en nitrógeno, algo de oxígeno y pequeñas cantidades de  $SO_2$  pasa luego a la torre enfriadora (6) en donde disipa la energía calorífica desprendida en las anteriores reacciones y alcanza una temperatura próxima a la atmosférica.

Con ésto da por concluida la operación preliminar.

## II—SULFONACION PROPIAMENTE DICHA

Este proceso con  $SO_3$  gaseoso es muy semejante al realizado con óleum 20%, teniendo en consideración las siguientes reservas:

Previamente por el momento de los calores de dilución, y neutralización que se estudiarán más tarde, conviene apuntar desde ahora, que el calor neto de sulfonación por kilo de  $SO_3$  combinado es 4.2 veces mayor cuando se usa el anhídrido gaseoso en lugar de óleum. En efecto, la tabla termodinámica nos hace ver que en el primer caso es de 441.4 y en el segundo 109.4 KCal por Kg. de  $SO_3$ .



Por eso, el punto principal es, sin lugar a dudas lo relativo a la cinética química. La velocidad de reacción es proporcional a la concentración del  $\text{SO}_2$  libre, es decir que en este caso se efectúa casi a medida que se hace burbujear el gas sobre la masa sulfonante.

Para evitar sobrecalentamientos locales, y hasta la carbonización del producto, se debe mantener la temperatura a un máximo de  $30$  a  $32^\circ \text{C}$  mediante una agitación enérgica del mismo a través de los serpentines y chaquetas de enfriamiento, cuya área de transmisión de calor esté cuidadosamente calculada.

Se puede decir en términos generales, que la principal limitación a la capacidad operativa de un sulfonador de este tipo, es la cantidad de calor que puede disipar en la unidad de tiempo, o sea su velocidad de transmisión de calor.

Esta depende a su vez de los coeficientes de película, del área de enfriamiento y del gradiente de temperatura.

## EXPLICACION DEL DIAGRAMA DE FLUJO DE LA SULFONACION

El  $\text{SO}_2$  gaseoso disuelto al 7% en volúmen se hace burbujear sobre dos sulfonadores gemelos (7) y (8) conectados en serie, de modo que en el primero tenga lugar prácticamente la mitad de la sulfonación, y en el otro la otra mitad.

Los gases inertes: nitrógeno,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$  y ocasionalmente rastros de  $\text{SO}_3$ , pasan a las torres de absorción (Scrubbers) (9) y (10) en donde los anhídridos ácidos son neutralizados y el resto expelido a la atmósfera.

El dodecil benceno sulfonado en su mayor parte, se hace pasar a los maduradores (11) y (12), en donde termina de combinarse con el  $\text{SO}_3$  arrastrado en proporción cuantitativa como occlusiones o disoluciones gaseosas, y que no había perfectamente reaccionado antes, mediante la agitación y homogeneización de la pasta que destruyen las posibles emulsiones o suspensiones de las materias primas.

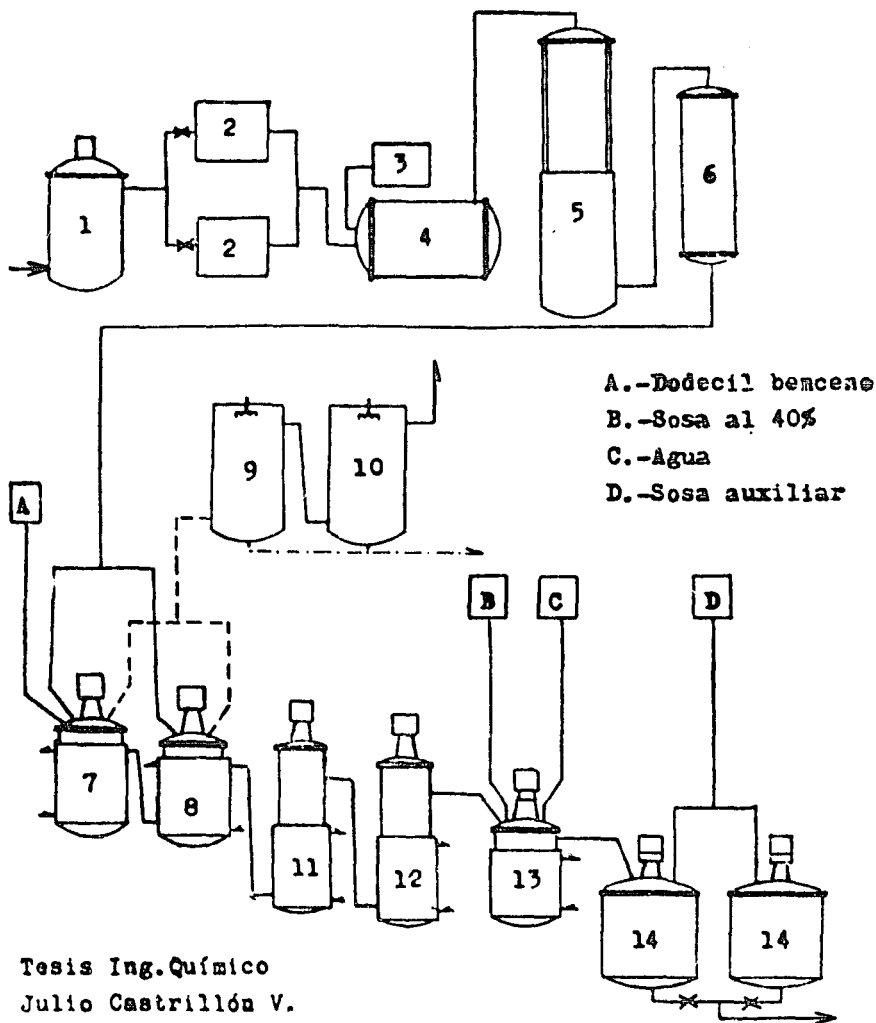
Ya que no hay ácidos residuales pues la proporción es exacta: 1 mol de dodecil—benceno por mol de  $\text{SO}_3$ , sin ningún decantado pasa el flujo al tanque de neutralización (13).

La cantidad de sosa necesaria para neutralizar la pasta supera siempre a las proporciones teóricas, porque la humedad que acompaña al alquilarilo o al mismo aire de combustión, por poco que sea, permite que se forme algo de ácido sulfúrico, que no reacciona en forma total. La proporción de éste oscila entre el 2 y el 4%, según las condiciones en que se trabaje.

Por último para el dodecil benceno sulfonado sólido a los tanques finales (14) en donde recibe los diversos aditivos que completan el proceso químico.

Los demás casos de dilución, no varían otra, son similares a los ya descritos en el primer caso.

**DIAGRAMA DE FLUJO  
SULFONACION CON SO<sub>3</sub> GASEOSO**



**EXPLICACION DE LOS APARATOS**

Una fábrica de detergentes por el método de sulfonación continua es una unidad perfecta, en que todo el trabajo se encuentra sincronizado y regulado.

**SISTEMA DE CONTROL.** El cerebro de este organismo es el sistema de control automático, en donde los avances de la electricidad

permiten gobernar desde el tablero central la marcha de cada aparato, localizar al instante cualquier falla presente o pasada en el flujo o condiciones de operación, y regular éstas sobre un determinado margen.

**DOSIFICADOR** o proporcionador de pistones múltiples.

Le sigue en importancia al anterior. A una velocidad prefijada, digamos, de 80 a 180 ciclos por minuto, inyecta de modo simultáneo en las distintas tuberías el volumen necesario de substancia reclamada por cada aparato.

Por ejemplo:

30 cc. de dodecil-benceno  
13.8 c.c. de óleum 20%  
3.5 c.c. de agua de 1ª dilución  
51.0 c.c. de agua de 2ª dilución  
11.3 c.c. de sosa al 40%

Cada conexión desemboca, ya sea al sulfonador, al dilutor o al neutralizador, según esté especificado. Así se tiene regularizado el suministro continuo de materias primas en las proporciones exactas.

Hay varias casas fabricantes de proporcionadores tanto en Estados Unidos como en Europa.

Por ejemplo la Bran & Lubbe de Hamburgo o la Ingersoll Rand-Co. de E. U.

**SULFONADOR:** El sulfonador consta de un recipiente cilíndrico con chaqueta externa y serpentines concéntricos a la mitad del radio. En la parte central, dispuesta verticalmente se encuentra la flecha y la hélice de agitación rodeada por una mampara de conducción de forma también cilíndrica.

El líquido pasa del centro hacia abajo, y de los lados a través de los serpentines hacia arriba, a una velocidad media de 0.75 mts. por segundo. Por la parte superior de la tapa penetran hasta la altura del líquido los conductos de los reactivos: por un lado el óleum o el  $\text{SO}_2$  gaseoso y por el otro el dodecil-benceno, de manera que sean arrastrados al punto por la corriente y se mezclen uniformemente sobre toda la masa. A un lado se encuentra el derrame del excedente, que va saliendo en la misma proporción con la que son inyectados los reactivos para mantener el nivel del conjunto por mero desplazamiento.

Los aparatos deben estar contruidos de tal manera que resistan los efectos corrosivos de las substancias.

El ácido sulfúrico de más de 85% de concentración no ataca al hierro fundido de modo apreciable sino en presencia de humedad, por lo que puede emplearse éste en la construcción de depósitos y tuberías externas.

En cambio el  $\text{SO}_2$  libre sí lo ataca en mayor o menor grado debido probablemente a la presencia de microscópicas partículas de escoria que actúan como catalizador.

Por eso, para el trabajo de hierro de un dosificador, sulfonador etc., es necesario emplear el acero inoxidable de 12 a 18% de cromo, resistente a estos ataques bajo cualquier temperatura de trabajo

**HOMOGENEIZADOR** Llamado también madurador. Tiene una disposición semejante al sulfonador en cuanto a los sistemas de agitación y de enfriamiento. Su volumen sin embargo debe estar calculado de acuerdo con la permanencia promedio de los reactivos.

Por ejemplo, en el caso de recibir 400 lts. por hora necesita para un tiempo efectivo de contacto de una hora, algo más de 0.4 mts. <sup>3</sup> de capacidad.

Por vasos comunicantes recibe el flujo por la parte inferior, y desaloja el exceso por la superior.

#### DEPOSITO DE DILUCION:

En éste se baja la concentración del ácido de 95 a 80%, mezclándolo con la debida proporción de agua. El ataque del ácido diluido impone el uso de paredes anticorrosivas de plomo o de acero cromado de alta duración.

Para disipar el calor de dilución del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> igual a 69.5 K.Cal por Kg. de SO<sub>3</sub> a 30°C. el dilutor posee también su serpentín y chaqueta de enfriamiento, y un tiempo efectivo de agitación de 15 minutos.

#### DECANTADOR:

Es un depósito con capacidad volumétrica de 8 horas de flujo, revestido con paredes de plomo.

Lentamente se van formando las dos capas a medida que se alimenta por la parte lateral. La descarga continúa tiene lugar por gravedad: por arriba la sangría del detergente ácido y por el fondo, utilizando un sifón de altura regulable, el ácido sulfúrico de densidad 1.73.

Por un lado hay una mirilla de cristal para observar el nivel de separación entre las capas.

Tanto el decantador como el dilutor sólo existen cuando hay el problema de los ácidos residuales, no en el caso de la sulfonación con anhídrido sulfúrico.

#### NEUTRALIZADOR:

Es un tanque de una capacidad algo menor que el sulfonador con con las siguientes conexiones de entrada:

—Sulfónico decantado o detergente ácido, acompañado de un arrastre variable de sulfúrico según el método empleado

—Sosa cáustica al 40% para la neutralización ordinaria en proporción constante.

—Agua de dilución

—Sosa al 40% para neutralización automática automática.

Todo esto se mezcla y combina durante la última operación química del proceso la neutralización del ácido sulfónico y del exceso de ácido sulfúrico bajo la forma de sulfonato y sulfato sódico respectivamente.

El calor de reacción es disipado por los calentamientos acumulados y el tiempo de retención basta que sea de unos 15 minutos.

En el drenaje de la parte neutra está conectado un potenciómetro que regula la alimentación a 2.5 de P.H. en conexión con el sumidero de agua caudal.

## TANQUES FINALES.

Aquí se almacena la pasta terminada, a la vez que se le incorpora ciertos aditivos blanqueadores o de presentación, en espera de ulteriores operaciones en la otra parte de la fábrica: la "Sección de mezclas y cribado".

El tanque final puede ser de diferente capacidad, y su única particularidad es el sistema de paletas de agitación lenta, a razón de 30 a 60 rpm para favorecer la revoltura antedicha e impedir la sedimentación.

## VENTAJAS E INCONVENIENTES EN EL USO DEL OLEUM O DEL SO<sub>2</sub> GASEOSO

Ambos procesos tienen tanto ventajas como inconvenientes, que sólo un estudio detenido de los factores particulares de la planta por establecer: materias primas, ubicación, volumen de producción, mercados etc., puede ser motivo determinante en la elección. Sin embargo, no hay nada más orientador que el análisis de las condiciones de operación, y de las semejanzas o diferencias entre los dos métodos de sulfonación.

Desde un punto de vista general tenemos los siguientes datos:

### SULFONACION CON OLEUM

**VENTAJAS:** Ya que el proceso es comparativamente lento, el calor total de reacción se va disipando paulatinamente a través de los distintos aparatos, lo que hace que sea más fácil de regular el flujo y la temperatura.

El óleum se consigue directamente en el mercado sin necesidad de fabricarlo.

El ácido sulfúrico residual puede servir para la fabricación de carbonos fosfatados.

### INCONVENIENTES:

Se necesita emplear una cantidad de ácido 2.6 veces mayor que la teórica indispensable.

El decantado es forzosamente incompleto, con el consiguiente arrastre de ácido sulfúrico.

Se requiere un exceso de sosa cáustica para neutralizar los arrastres, que aparece como considerable porcentaje de sulfato sódico en la materia activa.

### SULFONACION CON SO<sub>2</sub> GASEOSO

#### VENTAJAS

Se combina la cantidad teórica de SO<sub>2</sub> por kilo de dodecil—benceno, sin pérdida apreciable.

La mayor rapidez de reacción permite aumentar la capacidad de producción por unidad de instalación.

No existen ácidos residuales, ni la necesidad de diluir o decantar el producto.

La sosa se gasta en proporción casi estequiométrica sobre la cantidad de ácido sulfónico, y la ínfima cantidad de sulfato sódico en el producto último permite usar diversos tipos de 'rellenos'.

El aceite empleado como materia prima es mucho más barato que el óleum.

### INCONVENIENTES:

Es indispensable llevar una estricta regulación de los sistemas de enfriamiento.

A pesar de que el balance calorífico total es casi igual al del primer caso, porque el elevado calor de sulfonación se compensa con la ausencia del de disolución de ácidos residuales, debido a la rapidez de la reacción la mayor parte del mismo tiene que disiparse en los sulfonadores.

Un considerable aumento en los gastos de inversión: equipo auxiliar de producción del  $\text{SO}_2$  gaseoso; quemador de azufre, desecador de aire, torre catalítica, intercambiadores de calor con sus diversos accesorios, torres de absorción de anhídridos ácidos para los gases residuales, etc.

## ANÁLISIS DE MUESTRAS

El análisis de una muestra de materia activa comprende cuatro pasos fundamentales:

- Contenido de sulfonato sódico
- Contenido de dodecil benceno sin reaccionar
- Porcentaje de humedad
- Porcentaje de material inerte, especialmente de sulfato sódico.

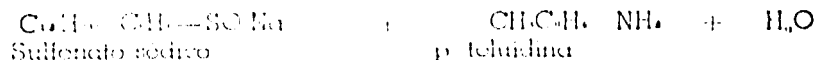
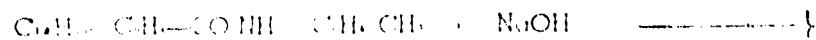
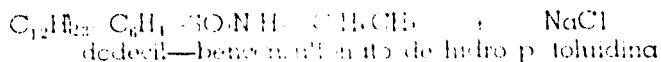
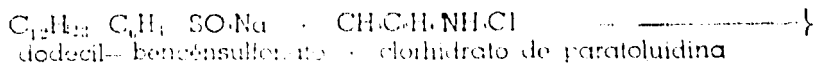
### a) ANÁLISIS DEL SULFONATO SÓDICO

Si en un medio acuoso, una larga cadena aniónica se combina con un catión orgánico, se produce como resultado un tipo de sal no ionizable y soluble en compuestos orgánicos, que puede ser separado por extracción.

Por eso, al combinarse el anión dodecil--bencén sulfonato con el catión hidropara--toluidina, se forma el compuesto de elevado peso molecular: dodecil--bencén sulfonato de hidropara--toluidina, soluble en tetracloruro de carbono o en éter.

Se extrae de la solución acuosa y se titula con hidróxido sódico hasta el punto de viraje del indicador rojo de cresol (o--cresol sulfónato) a un P.H. de 7 exacto.

Las reacciones son:



## REACTIVOS EMPLEADOS:

Clorhidrato de P. toluidina 1 Molar (143.5 gr por 1 l.)

Hidróxido sódico exento de carbonatos 0.1 N.

Indicador: solución de rojo cresol al 0.1%  
disuelto en 4 partes de alcohol etílico.

## PROCEDIMIENTO:

Una muestra de 2.5 grs. exactos se disuelve en 75 c.c. de agua en una matraz de 250 ml. calentando si fuere necesario. Al enfriar se pasa a un embudo de separación de 250 ml. en donde se le añade 25 c.c. de solución de clorhidrato de p. toluidina y 50 c.c. de tetracloruro de carbono. Agitar durante unos minutos y al separarse las dos capas extraer la inferior de tetracloruro sobre un vaso de precipitado de 500 c.c. que contenga 100 c.c. de alcohol etílico previamente neutralizado con solución de hidróxido sódico al punto de vire de 5 gotas del indicador rojo de cresol.

Extraer una segunda vez con 25 c.c. del solvente y añadirlo al anterior.

La titulación se hace con la solución 0.1 N. de NaOH hasta que la emulsión formada al agitar el vaso toma un color rojo característico.

## CALCULOS:

Peso molecular del sulfonato sódico: 348

Miliequivalente " " 0.348

Peso de muestra 2.5 grs.

C.C. Normales de sosa = c.c. empleados  $\times$  0.1

$$\% = \frac{\text{C.C. NORMALES} \times \text{MILIEQUIVALENTE SULFONATO} \times 100}{\text{Peso de muestra}}$$

$$\% = \frac{\text{C.C. SOSA EMPLEADA} \times 0.1 \times 0.348 \times 100}{2.5}$$

$$\% = \text{C.C. SOSA EMPLEADA} \times 1.395$$

## EJEMPLO:

Medida de la bureta antes de la titulación: 13.8 c.c.

Medida " " después " " 38.7 c.c.

Volumen empleado: 24.9 c.c.

$\% = 24.9 \times 1.395$  dodecil-bencén sulfonato: sódico 34.7%

## b) ANALISIS DEL DODECIL-BENCENO SIN REACCIONAR ANALISIS CUALITATIVO:

En un tubo de ensayo se disuelve en agua un poco de muestra. Si después de agitar se separa una capa superior menos densa, o al menos pequeñas gotitas emulsionadas, es señal de que contiene dodecil-benceno libre, pero en caso de obtener una solución clara, la sulfonación se ha llevado a término.

## ANALISIS CUANTITATIVO:

Se basa en el método de extracción del alquilarilo con éter, llevado a sequedad a peso constante

## PROCEDIMIENTO:

En un matraz de 250 c.c. se disuelve una muestra de 2.500 grs. en 60 c.c. de agua destilada y 80 c.c. de alcohol etílico. La solución se neutraliza con sosa 0.1 N. utilizando unas gotas del indicador rojo de cresol. Luego se pasa a un embudo de separación y mediante tres porciones sucesivas de 30 c.c. de éter cada una, el dodecil-benceno es extraído sobre un matraz de destilación tarado, provisto de alargadera. Aquí, a fuego lento, es llevado a sequedad y peso constante.

## CALCULOS:

$$\% \text{ alquilario libre} = \frac{\text{Peso de extracción}}{\text{Peso de muestra}} \times 100$$

## EJEMPLO:

Matraz tarado: 27.345 grs.

Matraz a peso constante: 27.380 grs.

Peso de extracción: 0.035 grs

$$\% \text{ dodecil-benceno libre} = \frac{0.035}{2.500} \times 100 = 1.4\%$$

## c) ANALISIS DE HUMEDAD:

Se puede determinar, ya sea con el aparato apropiado de lectura directa o por el método de desecación apropiado en estufa durante unos dos o tres horas a 100°C. a peso constante.

Los cálculos son muy sencillos:

$$\% \text{ de humedad} = \frac{\text{Peso inicial} - \text{Peso final}}{\text{Peso inicial}} \times 100$$

## EJEMPLO:

Peso muestra húmeda: 2.500 grs.

Peso muestra desecada: 1.035 grs.

$$\% \text{ de humedad} = \frac{2.500 - 1.035}{2.500} \times 100 = 58.6\%$$

## d) ANALISIS DE MATERIAL INERTE (Sulfato sódico)

Se mide generalmente por diferencia sobre los porcentajes de sulfonato, alquilario y humedad y se atribuyen como cantidad de sulfato (en la que 'G' es el peso del ácido por kilo de compuesto orgánico) sódico total.

## EJEMPLO:

Alquilario-sulfonato sódico 34.7%

Dodecil benceno libre 1.4%

Humedad 58.6%

Material inerte: 100 — (34.7 + 1.4 + 58.6) = 5.3%



## CAPITULO IV

### BALANCE DE MATERIALES

La base para establecer el balance de materiales será la de una planta con capacidad para sulfonar 250 kgs. de dodecil—benceno por hora.

#### Método de sulfonación con OLEUM 20%:

Para una planta sulfonadora con óleum 20% se tienen los siguientes datos:

De acuerdo con la Tabla I, la óptima relación en peso de dodecil benceno y óleum es del:1.

#### SULFONACION:

El dodecil—benceno reacciona en un 97%  
 es decir:  $250 \times 0.97 = 242.5 \text{ kgs.} + 246 = 0.986 \text{ moles}$   
 $\text{SO}_2$  teórico para sulfonar 0.986 moles:

$$0.986 \times 80 = 79 \text{ kgs.}$$

En 250 kgs. de óleum 20% (un contenido de 85.2% de  $\text{SO}_2$ )

$$\text{hay: } 250 \times 0.852 = 213 \text{ kgs.} + 80 = 2.66 \text{ moles } \text{SO}_2$$

$$250 - 213 = 37 \text{ kgs. agua}$$

Moles de  $\text{SO}_2$  sobrante de la sulfonación:

$$2.660 - 0.986 = 1.674 \text{ moles} \times 80 = 134 \text{ kgs.}$$

Concentración del ácido residual:

SO <sub>2</sub> .. 134 kgs.	78.4%		
agua. 37 kgs.	21.6%	=	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 96%

#### 1ª DILUCION

Concentración que debe alcanzar el ácido diluido: 80% sulfúrico (65.2%  $\text{SO}_2$ )

$$\text{SO}_2 \dots 134 \text{ kgs.} \quad 65.2\%$$

$$\text{agua } 37 + 35 \text{ kgs.} \quad 34.8\%$$

Agua de 1ª dilución por hora: 35 kgs.

#### DECANTACION:

Se logran recuperar 170 kgs. de sulfúrico de 80%

$$\text{SO}_2 \dots 65.2\% \quad 110.8 \text{ kgs.} + 80 = 1.386 \text{ moles}$$

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 170 kgs:

$$\text{agua} \dots 34.8\% \quad 59.2 \text{ kgs.}$$

Acido sin decantar:  $1.674 - 1.386 = 0.288 \text{ moles.}$

Pérdida:  $0.288 + 1.674 \times 100 = 17.2\%$  del sobrante teórico.

#### NEUTRALIZACION:

Kilo—Equivalentes de sulfonato: 0.986

Kilo—Equivalentes de ácido arrastrado. 2(0.288)

Total por neutralizar: 1.562

Sosa seca necesaria para la neutralización:

$$1.562 \text{ Kilo—equivalentes} \times 40 = 62.5 \text{ kgs}$$

Como la valencia del hidróxido sódico es de 1, un Kilo—equivalente es idéntico a una mol.

Volumen de sosa al 40%:

$$62.5 \text{ kgs} \div 0.4 \times 100 = 156 \text{ kgs. solución por hora.}$$

## 2° DILUCION:

490 lts. por hora sobre el neutralizado.

### RESUMEN SULFONACION CON OLEUM 20%

Cuadro de Entradas por hora

Substancia	peso	densidad	volúmen	inyección 160 rpm.
Aiquilante	250 kgs.	0.86	291. lts.	30.3 c.c.
Oleum 20%	250	1.87	133.5	13.9
Sosa al 40%	156.1	1.43	109	11.38
Agua 1ª dilución	35	1	35	3.65
Agua 2ª ..	490	1	490	51
<b>TOTALES:</b>	<b>1181 kgs.</b>		<b>1058 lts.</b>	

Cuadro de salidas por hora:

Substancia	Peso	densidad	Volumen
Acido 80%	170 kgs.	1.73	98 lts.
Pasta	1011 kgs.	1.05	960 lts.

### ANALISIS DE LA PASTA:

	KMoles	PM.	Peso	%
Sulfonato:	0.986	348	342 kgs.	33.8%
Sulfato sódico	0.288	142	40.9	4.06
Dodecil benceno	0.035	246	7.5	0.74
Agua	34.5	18	620.7	61.4

### b) METODO DE SULFONACION CON SO<sub>2</sub> GASEOSO:

Base de cálculos: La misma que en el caso anterior, o sea la de una planta sulfonadora de 250 kgs. de dodecil benceno.

El SO<sub>2</sub> se calcula en proporción exactamente molar con relación al hidrocarburo, pues cualquier exceso podría disulfonar éste último, y quitarle sus propiedades detergentes al producto.

Dodecil—benceno: 250 kgs. = 246 = 1.015 Moles

Cantidad necesaria de SO<sub>2</sub> = 1.015 Moles

Producción del SO<sub>2</sub> gaseoso:

% de conversión de SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub> = 80%

Moles de azufre por quemar:

$$1.015 \div 0.8 = 1.268 = 32 \times 40.5 \text{ kgs.}$$

Oxígeno de combustión

Formación del SO<sub>2</sub>: 1.015 (S + 1.5 O<sub>2</sub>) = } SO<sub>2</sub>

$$nO_2 = 1.015 \times 1.5 = 1.523 \text{ Moles}$$

Formación del SO<sub>3</sub> que no se transforma en SO<sub>2</sub>:

$$1.268 \div 0.2 (S + O_2) = SO_3$$

$$nO_2 = 1.268 \div 0.2 = 0.253 \text{ Moles}$$

Oxígeno total de combustión:  $1.525 + 0.253 = 1.778$  Moles  
 Nitrógeno que acompaña al oxígeno del aire:  $1.778 \times 4 = 7.112$  M.

El  $\text{SO}_2$  debe ir disuelto en un exceso de aire, de modo que represente el 7% en volumen, que es la proporción más adecuada para la conversión catalítica.

Entonces tenemos:

$\text{SO}_2$ .....	1.015 Moles	7%
$\text{SO}_2$ .....	0.253 Moles	17%
N.º de combust. 7.112 ..		49.0%
Aire en exceso 6.14 ..		42.3%

Total de gases sulfonantes: 14.52 Moles

Aire seco de insuflado:

$$(1.778 \times 5) + 6.14 = 15.03 \text{ Moles}$$

Volumen de los gases sulfonantes a  $20^\circ \text{C}$  y 1 Atm.:

$$14.52 \left( 22.4 \frac{293}{273} \right) = 350 \text{ mt}^3 / \text{hr.}$$

Volumen del aire seco  $20^\circ \text{C}$  y 1 Atm.:

$$15.03 \left( 22.4 \frac{293}{273} \right) = 362 \text{ mt}^3 / \text{hr.}$$

### SULFONACION:

Aunque teóricamente la reacción es cuantitativa, en la práctica, debido principalmente a la humedad que puede acompañar al aire de combustión, no sucede así.

Siempre quedan rastros de  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  libre, lo que implica un exceso de sosa de neutralización. Por eso acompaña al producto alrededor de 1 a 3% de material inerte.

Además, para evitar la formación de las dialquil—arilsulfonas, no se procura más allá del 98% de rendimiento.

### NEUTRALIZACION:

% de sulfonación: 98%

Acido sulfónico formado:  $1.015 \times 0.98 = 0.995$  Moles

Acido sulfúrico residual:  $1.015 \times 0.02 = 0.02$  Moles

Sosa de neutralización:

$$0.995 + 2(0.02) = 1.035 \text{ Moles} \times 40 = 41.4 \text{ Kgs.}$$

Volumen de la solución al 40% :  $41.4 / 0.4 = 103.5 \text{ lts/hr.}$

### DILUCION:

A fin de darle fluidez a la pasta se le inyectan junto con la sosa 490 lbs de agua por hora

### RESUMEN SULFONACION CON $\text{SO}_2$

Cuadro de entradas por hora

Substancia	Moles	Peso Kgs	Volumen	Inyección a 160 r.p.m.
Aire .....	1.268	40.5		4.2 grs.
Aire seco ..	15.03	436	362 $\text{mt}^3$	37.7 lts
Dodecil benceno	1.015	250	291 lt	30.3 c.c.
Sosa al 40%	1.035	148	103.5 lt	10.8 c.c.
Agua de dilución	27.2	490	490 lts	51 c.c.

### Cuadro de salidas por hora:

Substancia	Moles	Peso	Volumen 20°,1 Atm.
SO <sub>2</sub>	0.253	16.2 kg.	6.1 mt <sup>3</sup>
N <sub>2</sub>	6.272	175.6	151 "
Aire en exceso	7.19	208.5	172 "
Pasta		968.9	923 lts.

### Análisis de la pasta:

Substancia	Moles	P.M.	Peso	%
Sulfonato sódico	0.995	348	346 kg.	35.8
Sulfato sódico	0.02	142	2.8	0.29
Dodecil benceno	0.02	246	4.9	0.535
Agua	34.15	16	615.2	63.4

### CUADRO COMPARATIVO

ENTRADAS	Sulfonación con OLEUM	Sulfonación con SO <sub>2</sub>
Dodecil benceno	250 kgs.	250 kgs.
Oleum	250 kgs.	
Azufre		40.5 kgs.
Soda negra QP	62.6 kg	41.4 kgs.
<b>SALIDAS</b>		
Sulfonato sódico	342 kgs.	346 kgs.
Sulfato sódico	40.9 "	2.8 "
Dodecil benceno	7.5 "	4.9 "
Acido residual	170 "	

### MATERIALES DE RELLENO:

El principal índice de la calidad de un detergente estriba en la proporción de "materia activa" es decir el % de dodecilbencén sulfonato sódico contenido en el producto seco, y que puede fluctuar por regla general entre el 15 y el 25%.

Para bajar un costo e incluso favorecer alguna de sus cualidades, se mezcla con proporciones variables de las substancias de relleno, de acuerdo con la calidad que se desea obtener.

Los principales "rellenos" empleados son:

Sulfato sódico: espuma y estabilizador del PH.

Tripolifosfato sódico (Na<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>): antiestropo-calcante y ablandador.

Soda caña o Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: espuma y ablandador.

C.M.C. o carbonil metil celulosas: antiestropo-calcante y tensoactivo.

Glicerato sódico: espuma espesante.

Tomemos como ejemplo la composición porcentual de dos tipos de detergentes y la cantidad necesaria de "relleno" para la capacidad de la planta estudiada:

Detergente con 17% de materia activa (base seca)		
Sulfato sódico	39.2%	790 kgs. / hr.
Tripolifosfato	30.2	610
Soda Ash	2.3	46
C. M. C.	1.3	26
Silicato sódico	10.0	201
Materia activa	17.0	342
TOTAL	100.0	2015 kgs. / hr.

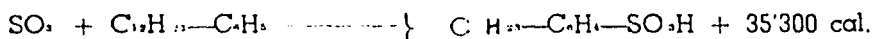
Detergente con 23% de materia activa (base seca)		
Sulfato sódico	33.7%	508 kgs. / hr.
Tripolifosfato	25.3	380
Soda ash	10.0	150
C. M. C.	2.0	30
Silicato sódico	6.0	90
Materia activa	23.0	346
TOTAL	100.0	1504 kgs. / hr.

## CAPITULO V

### CALCULOS CINETICOS y TERMODINAMICOS

#### CALORES DE REACCION

Para el estudio de los calores de reacción hay que recordar que la sulfonación con  $\text{SO}_3$  gaseoso es llevada a cabo con gran desprendimiento de calor: 441.4 KCal por kg. de  $\text{SO}_3$  combinado, es decir 35'300 Calorías por Mol según la ecuación:



Por otra parte si en vez de sulfonar con anhídrido sulfúrico gaseoso se hace con alguno de sus hidratos, el calor de disolución al contrarrestar el de sulfonación, vuelve la reacción menos exotérmica.

Como se vió en el capítulo II, al tomar como base los cálculos de entalpía  $\Delta H$  representados en la gráfica de calores de sulfonación y dilución, obtenemos los siguientes datos:

Calores de sulfonación (base estequiométrica):

$\text{SO}_3$  gaseoso . . . . . 441.4 KCal / kg.  $\text{SO}_3$

Oleum 20% . . . . . 105.5     "

Acido sulfúrico 100% . . . . . 63.4     "

Calores de dilución: a partir de  $\text{SO}_3$  (g) y  $\text{H}_2\text{O}$  (liq) a 30° C.

$\text{SO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  Oleum 45% . . . . . 276.2 KCal / Kg.  $\text{SO}_3$

Oleum 20% . . . . . 336     "

$\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  Sulfúrico 100% . . . . . 378     "

Sulfúrico 96% . . . . . 406     "

$\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Sulfúrico 84,6% . . . . . 467     "

Sulfúrico 80% . . . . . 488     "

$\text{SO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  Sulfúrico (ac.) . . . . . 634     "

## TERMOQUIMICA DE LA SULFONACION CON OLEUM:

Para sulfonar con óleum se emplean 0.986 Moles:  $0.986 \times 80 = 79$  kgs.

$$Q = 105.4 \times 79 = 8330 \text{ Cals/hora}$$

Ácidos residuales:

El agua que se desprende durante la sulfonación hace que el óleum residual baje de concentración hasta sulfúrico de 96%. Despreciando el calor de dilución del ácido d.bencén sulfónico que es pequeño a comparación del otro, nos queda:

Óleum residual: 1.674 Moles de  $\text{SO}_3$

Calor de dilución del óleum 20% a sulfúrico 96%:

$$Q = (406 - 336) 1.674 \times 80 = 9380 \text{ KCal/hra}$$

Calor de dilución del sulfúrico de 96% a 80%:

$$Q = (488 - 406) 1.674 \times 80 = 11'000 \text{ KCal/hora.}$$

Neutralización.

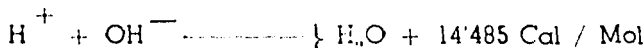
El calor de neutralización se calcula de acuerdo con los calores de formación de cada uno de los compuestos en solución acuosa.



$$-210'250 \quad - 224'040 = -326'660 - 2(68'300) + 2Q$$

$$Q = 14'485 \text{ Cals / Mol de sosa empleada}$$

Como es una reacción iónica y el calor de solución del sulfato sódico despreciable (358 Cal / Mol), se puede escribir:



Esta cantidad es sensiblemente constante para la formación de cualquier sal proveniente de ácido y base fuerte en solución acuosa.

Por tanto:

Sosa de neutralización: 1.562 Moles;

$$Q \text{ de neutralización: } 1.562 \times 14'485 = 22'700 \text{ Cal / hora}$$

Como los cálculos de neutralización están hechos sobre base de soluciones acuosas, hay que añadir a lo anterior los calores de dilución a infinito de cada uno de los reactivos.

Dilución del ácido sulfúrico de 80% a infinito:

Ácido arrastrado 0.288 Mol

$$Q \text{ (mult 80% --- } \} \text{ inf.)} = (634 - 488) 0.288 \times 80 = 3360 \text{ Cal / hora}$$

Dilución de la sosa de 40% a infinito:

De acuerdo con las tablas se tiene:

$$Q \text{ 40%} = 7'300 \text{ Cal / Mol}$$

$$Q \text{ (ml)} = 10'200 \text{ Cal / Mol}$$

$$Q \text{ (NaOH 40% a inf)} = (10'200 - 7'300) 1.562 = 4'530 \text{ Cal/hora}$$

Resumen calorífico de una planta sulfonadora con óleum 20%  
(base de 250 kgs de alquilarilo por hora)

$$\text{Sulfonación} \quad 8330 + 9380 = 17'710 \text{ Cal / Hora}$$

$$1^{\text{a}} \text{ Dilución de 96% a 80%} = 11'000 \quad "$$

2^{\text{a}} " " y neutralización:

$$3360 + 4'530 + 22'700 = 30.590 \quad "$$

## TERMOQUIMICA DE LA SULFONACION CON ANHIDRIDO SULFURICO (g)

Para sulfonar 250 kgs. de dodecil—benceno son necesarias:  
 0.995 Moles de  $SO_3 \times 80 = 79.5$  Kgs.

$$Q \text{ (sulfonación)} = 441.4 \times 79.5 = 35'100 \text{ Cal / hora}$$

Neutralización:

La escasez de ácidos residuales permite incluir los cálculos de dilución dentro de los de neutralización.

$$\text{Sulfúrico residual : } n = 0.02 \text{ Moles} \times 80 = 1.6 \text{ Kgs.}$$

$$Q \text{ (dil. a inf.)} = 634 \times 1.6 = 1'014 \text{ Cal / hora}$$

$$\text{Sosa de neutralización } n = 1.035 \text{ Moles}$$

$$Q(\text{NaOH } 40\% \text{ a inf.}) = 1.035 (10'200 - 7'300) = 3'000 \text{ Cal/hora}$$

Calor de neutralización en solución iónica:

$$q = 14'485 \text{ Cal Mol de sosa empleada}$$

$$Q \text{ (neutr.)} = 1.035 \times 14'485 = 15'000 \text{ Cal / hora}$$

Resumen ca'orífico: sulfonación con  $SO_3$  (g)

(base de 250 kgs de alquilario por hora)

Sulfonación ..... 35'100 Cal / hora

Dilución y neutralización:

$$1'014 + 3000 + 15'000 = 19'014 \quad \text{,,}$$

### CUADRO TERMOQUIMICO COMPARATIVO:

	Sulfonación con oleum	Sulfonación con $SO_3$ (g)
Sulfonación	17'710 Cal / hora	35'100 Cal/hora
1º Dilución a 80%	11'000	
2º " y neutralización	30'590	19'014 "
Total .....	59'300	54'114 "

### CALCULOS DE ENFRIAMIENTO:

Como ha podido observarse, los calores de reacción estudiados anteriormente son bastante considerables y necesitan ser disipados de un modo eficiente para evitar la carbonización del sulfonato.

El diseño del sulfonador es muy adecuado al respecto: propulsión turbocentral y disipación anular por serpentines concéntricos y chaqueta refrigerados por agua.

#### DISEÑO GENERAL:

El corte seccional tipo está representado en la figura.

Datos del diseño:

Diámetro interno de la coraza 0.70 mts ; altura: 1.2 mts.

.. externo mampara central : 0.21 mts.

TUBERIA de los serpentines: 1 pgda st.

	Externo	Medio	Interno Nº 80
Diámetro	0.0334 mt.	0.0288 mt.	0.0243 mt.
Circunferencia	0.1049 mt.	0.0904 mt.	0.0764 mt.
Sección	0.000875mt. <sup>2</sup>	0.000653mt. <sup>2</sup>	0.000464mt. <sup>2</sup>

Capacidad de la tubería a 0.5 m/s = 834.6 lts/hora

HELICES del serpentín:  $D_1 = 0.279$  mt

Diámetro medio:  $D_2 = 0.431$  mt

$D_3 = 0.584$  mt

Longitud de tubería por capa de serpentín:

$$\pi(0.279 + 0.431 + 0.584) = 4.07 \text{ mts}$$

Superficie externa de enfriamiento por capa:

$$4.07 \times 0.1049 = 0.426 \text{ mts}^2$$

SECCION ANULAR: Area:  $\pi(0.70^2 - 0.21^2) = 0.35 \text{ mt}^2$

Sección transversal de tubo:  $4.07 \times 0.0334 = 0.133 \text{ mt}^2$

Sección de paso del sulfonato:  $0.35 - 0.133 = 0.217 \text{ mt}^2 = S$

Perímetro mojado:  $2 \times 4.07 + \pi(0.70 + 0.21) = 11 \text{ mts} = \text{Pm.}$

$$4 \times 0.217$$

Diámetro equivalente:  $4S / \text{Pm.} = \frac{4 \times 0.217}{11} = 0.079 \text{ mts.}$

Sección central:

$$\text{Area: } \pi(0.20^2) = 0.0314 \text{ mt}^2$$

### COEFICIENTE DE TRANSMISION DE CALOR (h)

El cálculo del coeficiente general de transmisión de calor toma en cuenta las condiciones de enfriamiento propias del diseño: el agua circula por dentro de la tubería con flujo turbulento a una velocidad promedio de 0.5 mts. por segundo. La pasta asciende a través de las hélices concéntricas del serpentín, al ser impulsada por la hélice central a una velocidad promedio de también 0.5 mts/s.

Hay que calcular por separado los siguientes coeficientes individuales:

- El de la película de agua ( $h_1$ ), y su incrustación: ( $h_2$ )
- El de la pared metálica ( $h_3$ )
- El de la película de sulfonato ( $h_4$ ) y su incrustación ( $h_5$ )

#### a) CALCULO del coeficiente TERMICO EN LA INTERFASE AGUA-METAL: ( $h_1$ )

Fórmula empírica dimensional para el agua turbulenta dentro de tubos:

$$h_1 = 3220 (1 + 0.0136 t_f) \frac{(us)^{0.8}}{(D_i)^{0.2}} \left( \frac{D_i}{D_s} \right) (1 + 3.5 \frac{D_i}{D_s})$$

En donde:  $h_1 =$  Coeficiente transmisión de calor : Cal/h.  $\text{mt}^2 \text{ } ^\circ\text{C.}$

$t_f =$  Temperatura película :  $^\circ\text{C} = 15^\circ\text{C.}$

$us =$  Velocidad del agua :  $\text{mt} / \text{s.} = 0.5 \text{ mt} / \text{s.}$

$D_i =$  Diámetro interno tubería cms. = 2.43 cms.

$D_s =$  Diámetro medio serpentín cms. = 43.1 cms.

$$h_1 = 3220 (1 + 0.0136 \times 15) \left( \frac{0.5^{0.8}}{2.43^{0.2}} \right) (1 + 3.5 \frac{2.43}{43.1})$$

$$h_1 = 2240 \text{ Cals / hora } \text{mt}^2 \text{ } ^\circ\text{C.}$$



Incrustación del agua:

De acuerdo con las tablas, el depósito de incrustación del agua purificada tiene un coeficiente térmico de 2500. Luego:

$$h_2 = 2500 \text{ Cal / hr. mt}^2\text{°C.}$$

b) Pared metálica:

Se escogió un serpentín de acero inoxidable aleación cromo No 501 A.I.S.I.

Conductividad térmica: = 32 Cal / hr. mt<sup>2</sup> °C / mt. = k.

Espesor de la pared metálica: x=0.00455 mts

c) Coeficiente TERMICO DE LA PELICULA DE SULFONATO (h<sub>3</sub>).

$$h_3 = \frac{k}{x} = \frac{32}{0.00455} = 7030 \text{ Cal/hr. mt}^2\text{°C.}$$

La composición química de la mezcla varía a través de todo el proceso y por lo tanto también sus constantes físicas. Las más importantes de ellas para conocer el coeficiente de película son: la viscosidad, el calor específico, la constante de transmisión de calor y la densidad. Las tres primeras dependen principalmente del ácido sulfúrico y se tomarán en sus condiciones intermedias. Para la última, un promedio aritmético basta para la exactitud de los resultados.

Viscosidad (sulfúrico 110% 20°C)  $\mu = 50 \text{ c.p.} = 18^0 \text{ Kg./hr. mt.}$

Calor específico " "  $C_p = 0.34 \text{ Cal / Kg. °C.}$

Coefficiente térmico " "  $K_f = 0.3 \text{ Cal/hr. mt}^2\text{°C/m}$

Densidad promedio de la pasta  $\rho = 1180 \text{ kgs/mt}^3$

Diámetro equivalente del área de paso:  $D = 0.097 \text{ mts.}$

Velocidad promedio:  $u = 0.5 \text{ mt./s}$

Factor de forma por alineación de los tubos:

$$\text{Reynolds: } Re = \frac{D u \rho}{\mu} = \frac{Fa. = 0.75}{0.079 \times 0.5 \times 1180 \times 1000} \\ Re = \frac{934}{50}$$

Masa velocidad: G. máxima =  $u\rho$

$$G. \text{ max.} = 0.5 \times 1180 \times 3600 = 2126000 \text{ Kgs/hr. mt}^2$$

Fórmula dimensional para flujo transversal sobre haces de tubos:  
(Perry Ec. J—K pág. 719 Ed Esp.)

$$\left( \frac{h}{C_p G. \text{ max.}} \right) \left( \frac{C_p \mu^{2/3}}{K_f} \right) = f(Re.) \times Fa.$$

De acuerdo con la gráfica, para un Reynolds de 934, corresponde una  $f(Re) = 0.024$ .

Despajando y resolviendo nos queda:

$$h_4 = f(Re.) \times Fa. \left( \frac{K_f}{C_p \mu^{2/3}} \right) (C_p G. \text{ max.})$$

$$h_1 = 0.024 \times 0.75 \left( \frac{0.3 \frac{2}{3}}{0.34 \times 50 \times 3.6^{2/3}} \right) (0.34 \times 2'126'000)$$

$$h_1 = 380 \text{ Cal / hr. m}^2 \text{ } ^\circ\text{C.}$$

Incrustación en la pared del sulfonato:

Experimentalmente se le ha asignado un coeficiente de 1500.

$$\text{Luego: } h_2 = 1500 \text{ Cal / hr. m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$$

### COEFICIENTE TERMICO GENERAL: (U)

La mayor resistencia al paso del calor está localizada en la película de sulfonato, por tener el menor coeficiente térmico parcial. Para simplificar los cálculos, se tomará como área efectiva de enfriamiento la correspondiente a esta interfase, es decir al área externa de la tubería.

Fórmula para encontrar el COEFICIENTE GENERAL: en función de una sola área efectiva:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_1} + \frac{1}{h_2} + \frac{1}{h_3} + \frac{1}{h_4} + \frac{1}{h_5}$$

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{2240} + \frac{1}{2500} + \frac{1}{7030} + \frac{1}{380} + \frac{1}{1500}$$

$$U = 233 \text{ Cal / hr. m}^2 \text{ } ^\circ\text{C.}$$

### AREAS DE ENFRIAMIENTO:

#### 1er. METODO.

En el método de sulfonación con óleum se requiere disipar 17'710 Cals/hora entre el sulfonador y el homogeneizador.

Sin embargo, como la velocidad de reacción depende de las concentraciones, en el primer instante en que se ponen en contacto los reactivos, ésta es muy rápida y disminuye paulatina y asintóticamente en función del tiempo.

El calor desprendido es, por tanto, mayor al principio y se va haciendo cada vez menor conforme transcurre la agitación.

El sulfonador necesita disipar aproximadamente un 80% del calor (14'170 Cal / hr.) y el homogeneizador el 20% restante (3'540 Cal/hr.)

### SULFONADOR:

La máxima temperatura permisible es de 25°C.

El agua de enfriamiento entra a 12°C. y sale a 18°C.

La temperatura media logarítmica es igual a:

$$\Delta T_{m.l.} = \frac{(25^\circ - 12^\circ) - (25^\circ - 18^\circ)}{2.3 \log.(25 - 12 / 25 - 18)} = 9.7^\circ\text{C.}$$

Fórmula general:

$$Q = U \times A_{m.} \times \Delta T_{m.l.}$$

En donde:

- Q : Cantidad total de calor en Cal / hr.  
U : Coeficiente térmico general en Cal / hr. mt<sup>2</sup> °C.  
Am.: Área media efectiva de enfriamiento en mt.<sup>2</sup>  
Δ Tm. l. : Temperatura media log. en °C.

Despejando y sustituyendo:

$$Am. = \frac{Q}{U \times Tm. l.} = \frac{14'170}{233 \times 9.7}$$

$$Am. = 6.26 \text{ mts.}^2$$

Como factor de seguridad se le añade un 25% de margen:

$$\text{Área enfriamiento sulfonador: } 6.26 \times 1.25 = 7.83 \text{ mt.}^2$$

Distribución del área de enfriamiento:

$$\text{Chaqueta: } \begin{matrix} (0.70 \text{ mt. de diámetro}) & (0.90 \text{ mt. de altura}) \\ = & 1.98 \text{ mts.}^2 \end{matrix}$$

Serpentín:

$$\text{Área externa de tubería por metro: } 0.1049 \text{ mt.}^2$$

$$\text{Longitud mínima: } \frac{7.83 - 1.98}{0.1049} = 55.7 \text{ mts.}$$

Longitud de tubería por capa de serpentín: 4.07 mts.

Número de capas:  $55.7 \div 4.07 = 13.7$

Se tomarán 14 capas de serpentín de tres hélices.

#### HOMOGENEIZADOR:

En idénticas condiciones de transmisión de calor, su área efectiva de enfriamiento es un 20% de la del sulfonador:  $7.83 \times 0.20 = 1.57 \text{ mt.}^2$

Dado que para permitir un tiempo de contacto adecuado a una hora de flujo, su volumen es cercano al doble del anterior aparato y que el calor de disipación es pequeño, una chaqueta refrigerante es suficiente para tal propósito.

Pero la supresión de los serpentines trae por ende un aumento en el diámetro equivalente y en la resistencia térmica de la película de sulfonato, que es compensado en parte por la esbeltez del diseño ( $D = 0.55 \text{ mt.}$ ), y por la peculiaridad de que en esta etapa del proceso, la temperatura puede subir hasta los 28 o 30°C., sin que la baja concentración del SO<sub>2</sub> libre influya en la formación de las dialquilaril-sulfonas.

De todos modos se tomará un 10% más del área calculada:

$$\text{Área de la chaqueta: } 1.57 \times 1.10 = 1.72 \text{ mt.}^2$$

#### DEPOSITO DE DILUCION:

El calor que resulta de la dilución del ácido es igual a: 11'000 Cal/hr., y la temperatura puede elevarse hasta los 50°C.

Temperatura media logarítmica:

$$\Delta Tm. l. = \frac{(50^\circ - 12^\circ) - (50^\circ - 18^\circ)}{2.3 \log. (50 - 12) / (50 - 18)} = 34.8^\circ\text{C}$$

Como el agua de dilución (35 lts/hr) entra al depósito a 20°C. y lo deja a 50°C, la diferencia de entalpías equivale a:

$$Q = W C_p \Delta T = 35 \times 1 (50^\circ - 20^\circ) = 1050 \text{ Cal}$$

Luego los serpentines deben disipar:

$$11'000 - 1'050 = 9'950 \text{ Cal / hr.}$$

Área de enfriamiento del dilutor:

Con un diseño similar al primero estudiado tenemos:

$$A_m = \frac{Q}{U \Delta T_m.l.} = \frac{9'950}{233 \times 34.8^\circ}$$

$$A_m = 1.23 \text{ mt.}^2$$

Al ser un 25% de margen de seguridad:

$$1.23 \times 1.25 = 1.54 \text{ mt.}^2$$

Longitud mínima de tubería del serpentín:

$$1.54 / 0.1049 = 14.7 \text{ mts.}$$

El tiempo promedio de contacto de los reactivos es de unos 20 minutos, por lo que el volumen del aparato es más reducido que el del sulfonador. (D=0.60 mt)

El serpentín constará de dos hélices:

Longitud de tubería por capa de dos hélices:

$$(0.279 + 0.431) = 2.23 \text{ mts}$$

Número de capas del serpentín

$$14.7 / 2.23 = 6.6 \text{ capas}$$

Se tomarán 7 capas de serpentín de dos hélices.

Para ampliar el rango de operación del dilutor, se le provee de una chaqueta refrigerante auxiliar de D = 0.60 por h = 0.90 o sea 1.70 mt<sup>2</sup>

SEPARADOR CONTINUO o decantador:

El tiempo promedio de sedimentación es de 8 horas, por lo que su capacidad es de 3.5 mts.<sup>3</sup> Para evitar cualquier alza de temperatura está rodeada por una chaqueta reguladora de 8.5 mt.<sup>2</sup> de superficie.

### NEUTRALIZADOR:

En el caso de la sulfonación con oleum, la 2ª dilución, y la neutralización desprenden por hora 30'590 Cals.

La temperatura del reactor se mantiene a 50°C, por lo que tenemos:

Temperatura meda logaritmica: 34.8°C (igual al dilutor)

Diferencia de entalpías por el agua de adición:

$$W = 490 \text{ kgs. de agua/hr.}$$

$$Q = W C_p \Delta T = 490 \times 1 (50^\circ - 20^\circ) = 14'700 \text{ Cal/hr.}$$

Calor que los serpentines deben eliminar:

$$30'590 - 14'700 = 15'890 \text{ cal/hr.}$$

Área de enfriamiento del neutralizador:

Bajo condiciones iguales a lo ya estudiado tenemos:

$$A_m = \frac{Q}{U \Delta T_m.l.} = \frac{15'890}{233 \times 34.8^\circ} = 1.96 \text{ mt.}^2$$

Factor de seguridad 25%

$$1.96 \times 1.25 = 2.45 \text{ mt}^2$$

Longitud mínima del serpentín:  $2.45 / 0.1049 = 23.3$  mts.

Número de capas de tres hélices en que se arrollará el serpentín:

$$23.3 \quad 4.07 = 5.7$$

Se tomarán 6 capas de serpentín de tres hélices.

Chaqueta auxiliar  $D = 0.70$  mt por  $h = 0.90$

$$\text{Superficie} = D \times h = 1.98 \text{ mt.}^2$$

## 2º METODO:

El proceso de sulfonación con anhídrido sulfúrico gaseoso es muy semejante en cuanto a los cálculos al efectuado con óleum.

Las constantes físicas  $C_p$ ,  $\mu$ ,  $K$  y  $\rho$ , influyen más bien favorablemente en los coeficientes de película del sulfonato, particularmente la viscosidad que es ligeramente menor.

Ventajosamente, pues, se aprovecharán los valores de  $h$ ,  $\Delta T_m$  l. y  $U$  ya calculados.

El calor de sulfonación es de 55'100 Cal/hr., prácticamente el doble del resultante con óleum: 17'710 Cal/hr pero debido a la rapidez de la reacción, casi todo se desprende en el momento en que se ponen en contacto los reactivos.

Por lo tanto, usando los diseños anteriores se pueden conectar en serie dos sulfonadores y uno o dos homogeneizadores, de modo que el  $SO_2$  burbucee sobre la masa reactante a una velocidad proporcionada a la capacidad térmica de los aparatos.

En el primer sulfonador se inyecta el 48% del  $SO_2$  total, y el resto en el segundo, obteniéndose respectivamente un producto 45% y 90 o 92% sulfonado. La porción de anhídrido sin combinar arrastrado como oclusión caseosa o como ácido sulfúrico, reacciona luego más lentamente en los homogeneizadores con el correspondiente exceso teórico de alquilario.

## SULFONADORES:

Calor desprendido en cada uno de ellos:

$$35'100 \times 0.45 = 15'800 \text{ Cals / hr.}$$

Porcentaje de exceso sobre el otro método: 11.4%

Esta diferencia tan pequeña, balanceada por un mayor coeficiente de transferencia térmica, permiten adoptar el mismo diseño que en el caso anterior, pero en número doble y conectado en serie.

## HOMOGENEIZADORES:

En el primer homogeneizador tiene lugar la práctica terminación de la reacción con un máximo desprendimiento de calor igual a:

$$35'100 \times 0.10 = 3'510 \text{ Cal / hr.}$$

equivalente al 99% del que se desprende en la sulfonación con óleum.

En el segundo sólo se lleva a cabo la maduración de la pasta que consiste en terminar de revolverla para expulsar de ella los gases residuales y disolver sus corpúsculos globulares.

De todos modos, este segundo aparato va también provisto de una chaqueta térmica reguladora, idéntica a la del primero.

### NEUTRALIZADOR:

El calor de neutralización es de 19'014 Cal./hr.

Diferencia de entalpías por agua de adición:

$W = 490 \text{ Kgs de } 20^\circ \text{ a } 50^\circ\text{C.}$        $Q = 14'700 \text{ Cal / hr.}$

Calor que se debe eliminar:

$$19'014 - 14'700 = 4'314 \text{ Cal / hr.}$$

Como ésta cantidad es pequeña, y la diferencia de temperaturas grande, basta con una chaqueta refrigerante de  $D = 0.60 \text{ mt.}$  y de  $h = 1.00 \text{ mt.}$

Superficie lateral: 1.89 mt.2

### AGUA DE ENFRIAMIENTO :

Será suministrada por una torre de rociada en que el agua a  $18^\circ\text{C.}$  pasa a través de aire con 30% de humedad y se enfría adiabáticamente a  $12^\circ\text{C.}$ , humidificándose aquél en un 75%.

Luego las temperaturas del agua de enfriamiento son:

Entrada:  $T_e = 12^\circ\text{C.}$       Salida:  $T_s = 18^\circ\text{C.}$

Fórmula:

$$Q = W \text{ Cp. } \Delta T = V \rho \text{ Cp. } \Delta T$$

En la que:

$Q =$  Calor absorbido por el agua en Cal / hr.

$W =$  Peso en kgs. / hr.

$\text{Cp.} =$  Calor específico = 1

$\Delta T = T_e - T_s = 6^\circ\text{C.}$

$V =$  Flujo volumétrico en  $\text{mts}^3 / \text{hr.}$

$\rho =$  Densidad : 1000 kgs /  $\text{mt.}^3$

Despejando de la fórmula anterior:

$$V = \frac{Q}{\rho \text{ Cp. } \Delta T}$$

Por cada 10,000 Cal/hr. que se necesite disipar, el volumen del agua de enfriamiento es igual a:

$$V = \frac{10,000}{1000 \times 6} = 1.67 \text{ mts.}^3 / \text{hr.}$$

Velocidad del agua dentro de los serpentinos:

Está dada por la fórmula:

$$v: \text{ Velocidad} = \frac{\text{flujo volumétrico}}{\text{sección de tubería}}$$

$$v = \frac{(\text{mt}^3 / \text{hr.})}{\text{mt}^2 \times 3600} \quad \text{mt / seg.}$$

Parc V = 1.67 mts.<sup>2</sup>/hr. :

$$u = \frac{1.67}{0.000464 \times 3600} = 1 \text{ mt. / seg.}$$

Basados en los anteriores datos, se han concentrado los resultados en el siguiente cuadro en que:

Q = Cal. / hr.; V = Mt.<sup>3</sup> / hr. de agua; As. = area del serpentín en mts.<sup>2</sup>; Ach. = Area de la chaqueta en mts.<sup>2</sup>;

V.s = Flujo por el serpentín en Mts.<sup>3</sup>/hr.; u = velocidad dentro del serpentín en mt. / seg.

#### CUADRO TERMOCINETICO COMPARATIVO:

1er Método (Oleum)	Q (Cal. / hs)	V (mt. <sup>3</sup> /hs)	As. mts. <sup>2</sup>	Ach. mts. <sup>2</sup>	V.s. mt. <sup>3</sup> /hs.	u mt/seg
Sulfonador .....	14'170	2.36	5.85	1.98	1.9	1.14
Homogeneizador .....	3'450	0.59	.....	1.72	.....	.....
Dilutor .....	9'950	1.66	1.54	1.70	1.66	1.0
Decantador Auxiliar .....	.....	.....	.....	8.5	.....	.....
Neutralizador .....	15'840	2.65	2.45	1.98	1.90	1.14
Totales : .....	43'500	7.26	9.84	15'88	5.46	.....
2º método (SC-)						
1er. Sulfonador .....	15'800	2.64	5.85	1.98	2.1	1.26
2º Sulfonador .....	15'800	2.64	5.85	1'98	2.1	1.26
1er. Homogeneizador .....	3'510	0.59	.....	1.72	.....	.....
2º Homogeneizador Auxiliar .....	.....	.....	.....	1.72	.....	.....
Neutralizador .....	4'314	0.72	.....	1'89	.....	.....
Totales : .....	39'424	6.59	11.70	9.29	4.2	.....

El coeficiente de película del agua se calculó para una velocidad dentro de los serpentines de 0.5 mts./seg.

Un aumento de esta velocidad favorece el intercambio térmico, al disminuir el espesor efectivo de la película, siempre y cuando no llegue a ser tan grande que las fuerzas de fricción exijan diferencias de presión excesivas, lo que no sucede en este caso.

#### TUBERIAS Y MOTORES DE FLUJO:

Una bomba centrífuga acoplada a un motor eléctrico es la encargada de enviar el agua desde la base de la torre de enfriamiento, por una tubería de dos pulgadas, hasta los serpentines y chaquetas y de regreso al extremo superior de la misma torre, en donde ella es aspersada en forma de lluvia a través de las boquillas, para completar el ciclo ya refrigerada por la evaporación adiabática en el aire ambiente.

Se tomara para los cálculos un bombeo de 15 mts.<sup>3</sup> / hr de agua, que incluye sobradamente el teórico indispensable y el de los refrigerantes auxiliares en cualquiera de los dos métodos.

#### PERDIDAS POR FRICCION

Tubería de 2" St :

Di = 0.04925 mts.

Si = 0.001905 mts.<sup>2</sup>

V = 15 mts.<sup>3</sup> / hr.

$$u: \text{mts/seg} = \frac{V}{S_i \times 3600} = \frac{15}{0.001905 \times 3600}$$

$$u = 2.19 \text{ mts / seg.}$$

$$\text{Re.} = \frac{D u \rho}{\mu} = \frac{0.004925 \times 2.19 \times 10^4}{1}$$

$$\text{Re.} = 108'000$$

Factor de fricción: Función del Reynolds f(Re.)

$$f(\text{Re.}) = 0.0056$$

$$F / L = \frac{2 f(\text{Re.}) u^2}{g D} = \frac{2 \times 0.0056 \times 2.19^2}{9.81 \times 0.04925}$$

$$F / L = 0.111$$

Longitud de la tubería de 2" St.  $L_1 = 70$  mts.

Longitud equivalente de accesorios:  $L_2 = 300 \text{ Di.} = 14.8$  mt.

Total:  $L_1 + L_2 = 84.8$  mts

Fricción tubo 2" St.:  $F 2'' = 0.111 \times 84.8$

$$F 2'' = 9.4 \text{ Kg. mt. / Kg.}$$

tubería de 1" St. de los serpentines:

Para una fricción máxima tenemos:  $u = 2$  mts / seg

$$\text{Di} = 0.02431 \text{ mts.}$$

$$\text{Re.} = \frac{D u \rho}{\mu} = \frac{0.02431 \times 2 \times 10^4}{1}$$

$$\text{Re.} = 48'620$$

Factor de fricción: Función del Reynolds (f(Re.))

$$f(\text{Re.}) = 0.0062$$

Factor de forma:  $1.2 = Ff.$

$$F / L = \frac{2 f(\text{Re.}) u^2 Ff.}{g D} = \frac{2 \times 0.0062 \times 2^2 \times 1.2}{9.81 \times 0.02431}$$

$$F / L = 0.249$$

Longitud del mayor serpentín 1" St.  $L_1 = 55.7$  mts.

Longitud equivalente accesorios:  $L_2 = 500 \text{ Di} = 12.2$  mts

Total:  $L_1 + L_2 = 67.9$  mts.

Fricción tubo 1" St.:  $F 1'' = 0.249 \times 67.9$

$$F 1'' = 16.9 \text{ kg. mt. / Kg.}$$

De acuerdo con el teorema de Bernoulli, la potencia teórica necesaria para una bomba ( $W_o$ ) está dada por la ecuación:

$$W_o / W = (Z_2 - Z_1) + \left( \frac{u_2^2 - u_1^2}{2g} \right) + (p_2 v_2 - p_1 v_1)$$



En la que:

$(Z_2 - Z_1) =$  diferencia de alturas : 15 Kg-mt / Kg

$\Delta u^2 / 2g =$  pérdidas por energía cinética: 0.4 ..

$\Delta p_v =$  presión de flujo : 10.1 ..

F = suma de fricciones : 9.4 + 16.9 = 26.3 ..

$W_o / W = 15 + 0.4 + 10.1 + 26.3 = 51.8$  Kg-mt / kg

$W = 15'000$  kgs./hr.

Luego:  $W_o = 51.8 \times 15'000 = 776'000$  kgm-mt / hr

$W_o = 776'000 / 75 \times 3600 = 2.88$  C. V.

Como esta bomba es de tan vital importancia para el funcionamiento de la planta, necesita escogerse una de al menos el doble de potencia efectiva disponible y ya que la curva de operación para una frecuencia de 1600 r.p.m. indica entre el 50 y el 70% de eficiencia, se escogió una bomba con potencia nominal de 10 C.V. de consumo eléctrico.

## SISTEMAS DE AGITACION:

Los sistemas de agitación por hélices de alta velocidad están acoplados a motores eléctricos individuales de transmisión vertical directa.

Su misión consiste en proyectar con gran fuerza la mezcla sulfónica a través de los serpentines, con una velocidad periférica promedio de al menos 0.5 mts./seg.

El cálculo de la potencia de los motores sirve sólo de orientación general, porque los factores de fricción, turbulencias y diseño afectan en gran manera el rendimiento.

Para la potencia gastada en la sola agitación, la fórmula más adecuada es la de Olney y Carlson. (Perry p. 1917).

$$C.V. = a \cdot L^{1.7} \cdot n^{2.85} \cdot p^{0.85} \cdot \mu^{0.15}$$

en la que  $a =$  coeficiente de diseño:

hélice con 3 paletas = 0.00168

$L =$  Diámetro de la paleta mts. 0.18

$n =$  r.p.s. 26.7

$p =$  densidad promedio : 1180 kgs / mt<sup>3</sup>

$\mu =$  viscosidad 50c.p. = 0.05 Kg./mt seg.

$$C.V. = 0.00168 \times 0.18^{1.7} \times 26.7^{2.85} \times 1180^{0.85} \times 0.05^{0.15}$$

$$C.V. = 1.62$$

La potencia gastada en fricciones y turbulencias, más el porcentaje de seguridad y eficiencia, hace que este valor se eleve a un mínimo de 5 C. V. útiles.

En base experimental, el sistema de agitación de la fábrica comprende las siguientes potencias nominales de consumo eléctrico:

	C.V.	r.p.m.	tipo
Sulfonador	8.5	1600	hélice
Homogeneizador	5.5	1600	hélice
Disolutor	5.5	1600	hélice
Neutralizador	7.5	200	hélice
Tanques finales	4	50	paletas

## CAPITULO VI

### BALANCE ECONOMICO

#### MATERIAS PRIMAS

En la actualidad, la operación de una planta de detergentes no presenta ninguna dificultad en cuanto al abastecimiento de materias primas, pues se producen todas en el país.

El dodecil benceno es fabricado por Pémex, desde algunos años en la refinería de Atzacapotzalco, y facilitado a un precio moderado. El óleum 25% es vendido por la Monsanto Mexicana en carros pipas de 5 tons. en delante. La sosa cáustica se consigue sólida en la Allied Chemical o en Proveedores Químicos generales, y más económica en disolución al 40% en carros pipa de 7 tons. en "Sosa Texcoco".

Los materiales de relleno: carbonato, sulfato, tripolifosfato y silicato sódico son también fácilmente asequibles.

El azufre de 99.9% de pureza se puede conseguir en diversas distribuidoras, o a partir de cualquiera de los yacimientos que existen en la República.

Los actuales precios unitarios de mayoreo para los ingredientes de la materia activa son los siguientes:

Dodecil benceno	\$ 4.80 kg.
Óleum 20%	0.45
Sosa 40% (b. seca)	0.47
Azúfre	0.35

Balance económico comparativo de la materia activa:

	Con OLEUM		Con SO <sub>3</sub>	
Dodecil-benceno	250 kg.	\$ 1200.00	250 kg.	\$ 1200.00
Óleum	250	112.50		
Sosa seca	62.5	29.40	41.4	19.50
Azúfre			40.5	14.20
TOTAL		\$ 1341.90		\$ 1233.70
Precio neto/ kg. sulfonato	\$	3.92	\$	3.56

Ahorro en la sulfonación con SO<sub>3</sub>/ kg de sulfonato:

$$\begin{aligned}
 & 0.36 \\
 \$ 0.36 \text{ es decir: } & \frac{0.36}{3.92} \times 100 = 9.2\%
 \end{aligned}$$

Para los materiales de relleno, tenemos los siguientes precios actuales:

Sulfato sódico	\$ 0.65
Tripolifosfato	2.85
Soda ash	0.50
C.M.C.	5.70
Silicato sódico	0.68

Para un detergente con 23% de sulfonato, el precio unitario comparativo es el siguiente:

	%	\$ / kg	SO <sub>3</sub>	Oleum
Sulfato s.	33.7	0.65	0.22	0.22
Tripolifosfato	25.3	2.85	0.72	0.72
Soda ash	10.0	0.50	0.05	0.05
C.M.C.	2.0	5.70	0.12	0.12
Silicato	6.0	0.68	0.04	0.04
Aditivos	—	—	0.05	0.05
Sulfonato (SO <sub>3</sub> )	23.0	3.56	0.82	—
Sulfonato (Oleum)		3.92	—	0.90
<b>TOTAL / kg.</b>			<b>\$ 2.02</b>	<b>\$ 2.10</b>

En la elaboración del detergente terminado, el ahorro por el primer método es de:

$$\$ 0.08 \text{ es decir de: } \frac{0.08 \times 100}{2.10} = 3.8\%$$

## INSTALACIONES Y APARATOS

Para fijar un precio razonable al producto terminado se necesita considerar el costo de inversión de la planta, que es tanto más elevado cuanto que los aparatos no son hasta el presente de manufactura nacional.

Lo que sí puedo afirmar es que el costo de instalación y aparatos en una fábrica de sulfonación con anhídrido sulfúrico es de por lo menos un 10 a 15% superior al de sulfonación con oleum.

Como cálculo aproximado para una inversión de 10'000'000 de pesos, bajo un interés de 15% anual, mantenimiento de 8%, impuestos de 12% y desamortización en 10 años, tenemos:

Intereses:	1'500'000
Mantenimiento	800'000
Impuestos	1'000'000
Desamortización anual	500'000
<b>TOTAL</b>	<b>3'800'000</b>

Producción anual de detergente de 23%, para un trabajo medio de 100 días hábiles de 24 horas:

$$1500 \times 24 \times 100 = 3'600'000 \text{ kgs./año}$$

Gasto de inversión por kg. de detergente:

$$\frac{3'800'000}{3'600'000} = \$ 1.05$$

En igualdad de condiciones de producción, esta tasa de inversión es de alrededor de un 10% menor en el segundo método.

Por tanto:

Ahorro aproximado por tasas de inversión en la sulfonación con Oleum \$ 0.10

## MANO DE OBRA:

Gracias a los sistemas de control automático la planta puede operarse con un mínimo de mano de obra, y un máximo de eficiencia. Alrededor de una veintena de obreros, además del personal técnico y de

administración, son suficientes para el correcto funcionamiento de la planta.

Salarios anuales:

Obreros .....	\$ 200'000
Empleados .....	180'000
Gerencia .....	120'000
TOTAL .....	500'000

Salario amortizado por kg. de alúmina:

$$500'000 / 3'600'000 = \$ 0.14 / \text{kg.}$$

Además hay que tomar en cuenta los gastos por cuotas de sindicato, seguro social, mejoramiento de los obreros, etc.

Muchas circunstancias pueden influir en el balance económico total, y sólo mediante un estudio cuidadoso y particularizado de la situación concreta y de las condiciones de seguridad que siempre hay que tomar en cuenta fluctuaciones de precios, orientadas hacia el patrimonio capitalista en su inversión y desarrollo de la fábrica, publicidad, colaboración con el país, etc., se obtiene un fallo definitivo.

No está dentro de los propósitos de nuestro experimento en estos aspectos, que sea de por sí una especialidad. El método que efectuamos un análisis comparativo entre los dos sistemas modernos de sulfatación continúa en aquellos que tienen de diverso en sus gastos de materiales primos y de inversión.

Los primeros son bastante fáciles de obtener resultando a la vez la gran innegable ventaja de uno de los métodos.

En lo que se refiere a la inversión los resultados son contrarios, porque al costo de la reacción catalítica productora del SO<sub>2</sub>, los requerimientos de gases y los equipos de dispersión de calor gravan por intereses y depreciación el precio neto del terminado.

## CONCLUSIONES :

Después del estudio realizado a través de toda la tesis sobre los los detergentes y su fabricación se deducen las siguientes conclusiones

a) Las crecientes demandas del mercado mexicano respecto a los detergentes alquilarílicos impone la conveniencia de ampliar tales fuentes de producción en forma económica y eficaz.

b) Los métodos modernos de sulfonación continua con óleum o con  $\text{SO}_2$  gaseoso reúnen plenamente las condiciones anteriores de calidad, eficiencia y economía.

c) La sulfonación con óleum se lleva a cabo de manera más suave y regulada, aunque no total, por lo que hay el problema de los ácidos residuales.

d) La sulfonación con anhídrido sulfúrico gaseoso es casi instantánea y total y va acompañada de gran desprendimiento térmico, por lo que necesita además de la sección catalítica productora del sulfonante mayor capacidad de enfriamiento.

e) Para disminuir los costos de inversión, resalta a la vista la conveniencia de fabricar el equipo en cuanto sea posible dentro del país.

f) Sólo un estudio pormenorizado y concreto de la ubicación de la planta, abastecimiento y costos de materias primas, mercado y capital da inversión decidirán en último término la conveniencia de adoptar uno u otro método.

**Julio Castrillón Valdés.**

## B I B L I O G R A F I A

- Conant and Blatt.—The Chemistry of organic compounds (Mac Millan)
- Chávez H. Rafael.—Sulfonación y sullatación (Tesis)
- Chávez H. Rafael.—Estudio de una planta para sulfonar compuestos:  
• alquilarilicos (Tesis)
- Fieser y Fieser.—Química orgánica (Atlante)
- Getman y Daniels.—Tratado moderno de Físico Química.  
(C.E.C.S.A.)
- Gilman.—Organic Chemistry and advanced treatise.
- Groggins P. H.—Procesos industriales de síntesis orgánicas (G. Gili).
- Hougen and Watson.—Industrial Chemical calculations (Wiley)
- Niven Jr. W. W.—Fundamentals of Detergency (Reinhold)
- Perry John H.—Manual del Ingeniero Químico (Uteha)
- Riegel's Industrial Chemistry
- Schwartz and Perry.—Surface active agents and detergents
- Shreve.—Chemical Engineering series (Mac Graw)
- Stone K. G.—Determination of organic compounds (Mac Graw)
- Varkes Migrdichian.—Organic Synthesis (Reinhold)
- Wheland G. W.—Advanced Organic Chemistry ((Wiley)