



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
ÁREA DE ESTUDIOS PARA GRADUANDOS
FACULTAD DE INGENIERÍA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE PROCESOS



DESARROLLO Y EJECUCIÓN DE UNA PLANTA PILOTO PARA UN PROCESO DE SULFONACIÓN CON UN REACTOR DE PELÍCULA DESCENDENTE

Autor: Lic. Alexis Escobar.

Tutor Industrial: Lic. Víctor Coronel, MSc.

Valencia, Noviembre 2015

A mis Padres

Hermanos

A mi Novia, Familia y Amigos

Por acompañarme en cada momento

AGRADECIMIENTOS

A DIOS por siempre protegerme, cuidarme y guiarme en todo momento.

A mis padres y hermanos por todas las cosas que me han dado, compartido y enseñado. Por siempre estar presente para apoyarme y cuidarme. Gracias por impulsarme siempre a conseguir mis metas, mis sueños y mostrarme que nada está demasiado alto o lejos.

A mi novia bella Valentina García, por darme ese empujoncito que me falta para culminar esta meta y motivarme para que la concluyera. Por darme tanto amor e iluminar mi vida en todo instante, gracias por ser como eres.

A toda mi familia por todo el apoyo y ayuda que me dieron.

A Víctor Coronel, por brindarme sus conocimientos, su filosofía de trabajo y por siempre buscar una solución a todo. Gracias por su dirección, apoyo y confianza en todo momento.

A mis amigos y compañeros de trabajo Marceli, Andreina, Yenny, Deynis, Franyerson, Carmen, Julio, Dairy y Ferlanda por su apoyo y colaboración. Por siempre estar ahí para ayudarme cuando más lo necesitaba.

Al Laboratorio Central, a todo su personal por colaborar con todos los análisis y siempre darme la mano en cualquier inconveniente que se presentara.

A la Gerencia de Química Venoco C. A, Francisco Pita, Luis Travieso, José Bracho y demás personas que tuvieron el tiempo y las ganas para enseñarme el trabajo de planta.

A la Gerencia de Servicios Generales, en especial a Carlos Guardias y Geofredo Hernández que me guiaron y apoyaron con sus ideas e ingenio durante todo el camino.

A Industrias Venoco C.A por darme la oportunidad formarme como profesional y proporcionar retos profesionales que permitieron mi crecimiento en todos los sentidos.

A todas las personas que de alguna manera me ayudaron a culminar esta importante etapa de mi vida, gracias por todo.

ÍNDICE DE GENERAL.

Índice de tablas.	ix
Indice de figuras.	xi
Resumen.	xiii
Abstract.	xiv
Introducción.	1
Capítulo 1: El problema de investigación.	3
1.1 Planteamiento del problema.	3
1.2 Formulación del problema.	5
1.2.1 Situación actual.	5
1.2.2 Situación deseada.	5
1.3 Objetivos de la investigación.	6
1.3.1 Objetivo general.	6
1.3.2 Objetivos específicos.	6
1.4 Justificación.	6
1.5 Limitaciones.	7
1.6 Alcance.	7
Capítulo 2: Marco teórico - referencial.	8
2.1 Antecedentes.	8
2.2 Bases teóricas.	10
2.2.1 Detergentes.	10
2.2.2 Sulfonación.	11
2.2.2.1 Agentes sulfonantes.	12
2.2.2.3 Mecanismo de sulfonación.	13
2.2.3 Reactores de película descendiente.	16

2.2.3.1. Dispositivos de película descendente.	16
2.2.4 Sulfonación en película descendente.	17
2.2.5 Plantas pilotos.	20
Capítulo 3: Marco metodológico.	22
3.1 Diseño de los diferentes equipos, accesorios y sistemas involucrados en la construcción de la planta piloto.	22
3.1.1 Estimación de la capacidad de operación de la planta piloto.	22
3.1.2 Determinación del balance de masa y de energía de la planta piloto.	33
3.1.2.1 Cálculo del balance de masa de la planta piloto de sulfonación.	23
3.1.2.2 Cálculo del balance de energía de la planta piloto de sulfonación	26
3.1.3 Determinación de los equipos necesarios para la planta piloto.	28
3.1.4 Estimación de dimensiones del reactor tubular de película fina.	29
3.2 Sistemas de calibración de todos los equipos involucrados en la planta piloto.	29
3.2.1 Comprobar la presencia de fugas en las conexiones de la planta piloto.	30
3.2.2 Calibración de rotámetros.	30
3.2.3 Calibración de termómetros.	31
3.2.4 Determinación del flujo mínimo de formación de la película fina en el reactor.	33
3.3 Establecer las condiciones básicas de operación de la planta piloto para su adecuado funcionamiento.	33

3.3.1 Evaluación del LAB (Alquilbenceno Lineal).	33
3.3.2 Evaluación del azufre a utilizar.	35
3.3.3 Determinación de las condiciones básicas de operación.	35
3.3.4 Evaluación del producto sulfonado.	37
3.3.5 Determinación de la proporción de flujo de SO_3/LAB , dilución del SO_3 y temperatura de salida del reactor.	38
3.4 Pruebas experimentales para verificar el funcionamiento de la planta piloto.	38
3.4.1 Realización de las corridas con LAB bajo las condiciones apropiadas de operación.	39
3.5 Evaluar los costos asociados a la operación de la planta piloto.	40
Capítulo 4: Resultados y Discusiones	42
4.1 Diseño de los diferentes equipos, accesorios y sistemas involucrados en la construcción de la planta piloto.	42
4.1.1 Estimación de la capacidad de operación de la planta piloto.	42
4.1.2 Determinación del balance de masa y de energía de la planta piloto.	43
4.1.3 Diseño de los equipos, y accesorios necesarios para la planta piloto de sulfonación.	50
4.1.3.1 Dimensionamiento del reactor monotubular de película fina.	50
4.1.3.2 Longitud y diámetro interno del reactor.	51
4.1.3.3 Surtidor de alimentación.	53
4.1.3.4 Otros equipos	53

4.2 Elaboración de los sistemas de calibración de todos los equipos involucrados en la planta piloto.	55
4.2.1 Comprobar la presencia de fugas en las conexiones de la planta piloto.	55
4.2.2 Calibración de rotámetros.	56
4.2.3 Calibración de termómetros	56
4.2.4 Determinación del flujo mínimo de formación de la película fina en el reactor.	57
4.3 Estableciendo las condiciones básicas de operación de la planta piloto para su adecuado funcionamiento.	58
4.3.1 Evaluación del aquilbenceno lineal (LAB).	58
4.3.2 Evaluación del azufre.	60
4.3.3 Condiciones básicas de operación.	61
4.3.4 Determinación de la proporción de flujo SO_3 / LAB	61
4.3.5 Determinación de dilución del SO_3 .	63
4.3.6 Determinación de temperatura del reactor.	65
4.4 Pruebas experimentales para verificar el funcionamiento de la planta piloto.	68
4.4.1 Realización de las corridas con LAB bajo las condiciones adecuadas de operación.	68
4.4.2 Evaluación del producto sulfonado.	70
4.5 Evaluación de los costos de asociados a la operación de la planta piloto.	71
4.5.1 Estimación de las horas hombres involucradas para el ensamblaje y operación de la planta piloto.	71
4.5.2 Estimación de la inversión inicial para la etapa de diseño, instalación y montaje de la planta piloto de sulfonación.	72
4.5.3 Estimación del costo de operación de la planta piloto.	73

4.5.4 Evaluación de la rentabilidad de la planta piloto.	73
Conclusiones	76
Referencias bibliográficas	78
Apéndice A	82
Apéndice B	94
Apéndice C	95
Apéndice D	96

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1	Producción de LABSA a nivel nacional en el año 2010.	4
Tabla 3.1	Componentes y características necesarias para la cromatografías de gases.	34
Tabla 3.2	Condiciones de operación de la planta de sulfonación de Industrias Venoco.	36
Tabla 3.3.	Rango de evaluación de cada una de las variables a determinar.	39
Tabla 3.4	Especificaciones del ácido sulfónico de alquilbenceno lineal.	39
Tabla 3.5	Criterio de selección de la relación Beneficio costo (relación B/C).	41
Tabla 4.1	Dimensiones obtenidas del análisis del espacio disponible.	43
Tabla 4.2	Caracterización de la corriente de LAB (corriente 1) alimentada a la planta piloto.	45
Tabla 4.3	Caracterización de la corriente de SO ₃ /Aire (corriente 2) alimentada a la planta piloto.	45
Tabla 4.4	Caracterización de la corriente de Aire (corriente 3) alimentada a la planta piloto.	46
Tabla 4.5	Caracterización de la corriente de SO ₃ /Aire (corriente 7) alimentada a la planta piloto.	47
Tabla 4.6	Caracterización de la corriente de salida del reactor (corriente 8) de la planta piloto.	47
Tabla 4.7	Caracterización de la corriente a la salida del separador de gases (corriente 9) de la planta piloto	48

Tabla 4.8	Caracterización de la corriente a la salida del separador de gases (corriente 10) de la planta piloto.	48
Tabla 4.9	Entalpia de la alimentación del LAB.	48
Tabla 4.10	Entalpia de la alimentación del SO ₃ /Aire.	49
Tabla 4.11	Entalpia de salida del reactor (R1).	49
Tabla 4.12	Flujo másico y molar del agua de enfriamiento que circula por la chaqueta de enfriamiento del reactor	49
Tabla 4.13	Capacidades de los equipos diseñados para la planta piloto.	51
Tabla 4.14	Dimensiones de los equipos diseñados para la planta piloto.	55
Tabla 4.15	Calibración de termómetros ASTM 54C.	57
Tabla 4.16	Análisis del Alquilbenceno Lineal (LAB249 ES) por la norma ASTM D 4337.	59
Tabla 4.17	Resultados de los análisis para el LAB240 ES.	60
Tabla 4.18	Determinación de la pureza del azufre por gravimetría.	60
Tabla 4.19	Influencia de la relación molar SO ₃ /LAB sobre las propiedades del producto.	61
Tabla 4.20	Influencia de la dilución del SO ₃ sobre la propiedades del producto.	63
Tabla 4.21	Influencia de la temperatura de salida del reactor sobre las propiedades del producto.	66
Tabla 4.22	Condiciones de operación más adecuadas para el proceso de sulfonación de la planta piloto.	69
Tabla 4.23	Análisis del Ácido Fenil Sulfónico de Alquilbenceno Lineal (LABSA).	69
Tabla 4.24	Costos relacionados con la inversión inicial.	72

Tabla 4.25	Costos fijos y variables de la planta piloto de sulfonación.	74
Tabla 4.26	Beneficios (costos fijos y variables) de la planta piloto de sulfonación.	75

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Producción de LABSA en miles toneladas a nivel mundial en el año 2014	4
Figura 2.1	Consumo total de tensoactivos sintéticos a nivel mundial entre 1992 a 2004.	11
Figura 2.2	Producción de LABSA en el mundo en el año 2010.	12
Figura 2.3	Sulfonación de Dodecilbenceno.	12
Figura 2.4	Acomplejamiento o dilución de SO_3 .	13
Figura 2.5	Reacción de sulfonación, mediante una sustitución aromática electrofílica (SAE).	14
Figura 2.6	Diagrama de bloques del proceso de sulfonación con SO_3 .	15
Figura 2.7	Reacción de combustión del azufre y oxidación del dióxido de azufre.	15
Figura 2.8	Dispositivo de película descendente.	18
Figura 2.9	Empaque estructurado para un reactor de película descendente.	18
Figura 3.1	Secciones de la planta piloto de sulfonación.	29
Figura 4.1	Diagrama de flujo del proceso de sulfonación en la planta piloto.	44
Figura 4.2	Reactor monotubular de película fina de la planta piloto de sulfonación.	52
Figura 4.3	Diseño del surtidor de alimentación.	53
Figura 4.4	Diseño del separador de gases.	54
Figura 4.5	Diseño del tanques de alimentación y almacenamiento.	54

Figura 4.6	Curva de calibración del rotámetro para líquidos.	56
Figura 4.7	Efecto de la relación molar SO_3/LAB sobre la materia activa.	62
Figura 4.8	Efecto de la relación molar SO_3/LAB sobre el valor ácido	74
Figura 4.9	Efecto de la relación molar SO_3/LAB sobre el porcentaje de H_2SO_4 .	64
Figura 4.10	Efecto del porcentaje de SO_3 en aire sobre la materia activa	65
Figura 4.11	Efecto del porcentaje de SO_3 en el aire sobre el valor ácido.	65
Figura 4.12	Efecto del porcentaje de SO_3 en el aire sobre el porcentaje de H_2SO_4 .	66
Figura 4.13	Efecto de la temperatura de salida del reactor sobre la materia activa	67
Figura 4.14	Efecto de la temperatura de salida sobre el valor ácido.	68
Figura 4.15	Efecto de la temperatura de salida del reactor sobre el porcentaje de H_2SO_4	69

RESUMEN

DESARROLLO Y EJECUCION DE UNA PLANTA PILOTO PARA UN PROCESO DE SULFONACION CON UN REACTOR DE PELICULA DESCENDENTE.

Autor: Lic. Alexis Escobar.

Tutor: MSc. Victor Coronel.

Valencia, 2015.

El consumo mundial de ácido sulfónico de alquilbenceno lineal (LABSA) en el año 2000 fue de 3.370 mil toneladas teniendo un aumento moderado hasta el 2010, en el año 2013 hubo un incremento significativo produciéndose 6.460 mil toneladas, esperándose un crecimiento del 3,15 % anual para los próximos años. Química Venoco C.A suministra al mercado nacional con 25 mil toneladas anuales, siendo el principal productor de LABSA en Venezuela.

La etapa más crítica del proceso de sulfonación es en el reactor donde se da lugar la sulfonación del alquilbenceno lineal (LAB), ya que se debe mantener una temperatura controlada para evitar quemar el producto y promover las reacciones no deseadas, además de otras consideraciones como el flujo, espesor de película, etc.

En el presente trabajo se desarrolla y se ejecuta una planta piloto para un proceso de sulfonación con un reactor de película descendente que permita el estudio de las condiciones de operación que ayuden a mejorar el proceso y la calidad del producto final, además de generar nuevos conocimientos y criterios técnicos que permitan avanzar en la optimización, control, alcance, equipos, seguridad y rentabilidad del proceso de sulfonación, y así mejorar la calidad del producto.

Para el logro de los objetivos propuestos se desarrollaron los balances de masa y energía; de acuerdo a la capacidad de producción se dimensionaron los equipos tomando en consideración las etapas involucradas en el proceso de sulfonación, se calibraron los equipos de medición (rotámetros, termómetros) para validar las lecturas arrojadas por los mismos, así como también se realizaron pruebas de fugas y corridas para determinar la influencia de las variables más importantes en el proceso de sulfonación como lo es: la relación molar del trióxido de azufre (SO_3)/LAB, dilución del SO_3 en aire y la temperatura del reactor, para justamente determinar la condiciones más adecuadas para la sulfonación del LAB, evaluando las propiedades del producto final mediante los análisis de porcentaje de materia activa, ácido sulfúrico libre, aceite libre y valor ácido.

Las condiciones más adecuadas para sulfonar el LAB en la planta piloto es una relación molar SO_3 /LAB de 1,224, una dilución de SO_3 /aire de 6% y una temperatura de salida del reactor de 40°C, para obtener un Ácido Sulfónico de Alquilbenceno Lineal (LABSA) con una materia activa de 95,64%, un valor ácido de 244,7 mg KOH/g muestra, un porcentaje de ácido sulfúrico (H_2SO_4) de 2,03, un aceite libre de 1,25 % y un color Klett de 42,33.

Palabras claves: Sulfonación, Reactor de película descendente, Planta piloto.

ABSTRACT

DEVELOPMENT AND IMPLEMENTATION OF A PILOT PLANT SULFONATION PROCESS WITH FALLING FILM REACTOR.

Author: Lic. Alexis Escobar.

Tutor: MSc. Victor Coronel.
Valencia, 2015.

The global consumption of linear alkylbenzene sulfonic acid (LABSA) in 2000 was 3.370 having a moderate increase to 2010, in the year 2013 there was a significant increase producing 6.460 tons, is expected to grow 3,15% annually for the next years. Chemistry Venoco CA supplied the domestic market with thousand tons per year, the main producer of LABSA in Venezuela.

The most critical stage of the sulfonation process is in the reactor which results in the sulfonation of linear alkylbenzene (LAB), since it must maintain a controlled temperature to avoid burning the product and promote undesirable reactions, plus other considerations such as flow, film thickness, etc.

This paper develops and runs a pilot plant for a sulfonation process a falling film reactor that allows the study of the operating conditions to help improve the process and quality of the final product and generate new knowledge and technical criteria that advance optimization, control, scope, equipment, safety and profitability of the sulfonation process, and improve product quality.

For the achievement of the proposed objectives were developed mass and energy balances; according to production capacity equipment were sized taking into consideration the stages involved in the sulfonation process, were calibrated measuring equipment (flowmeters, thermometers) to validate the readings dropped by the same, as well as leak tests were conducted and runs to determine the influence of the most important variables in the sulfonation process as is the molar ratio sulfur trioxide (SO_3)/LAB, SO_3 in air dilution and reactor temperature, to precisely determine the most suitable conditions for the sulfonation of LAB, evaluating the properties of the final product by analysis a percentage of active, free sulfuric acid and acid value free oil.

The most appropriate conditions for the LAB sulfonate pilot plant SO_3 /LAB a molar ratio of 1,224, a dilution of SO_3 /aire 6% and a reactor outlet temperature of 40°C , to obtain an alkylbenzene sulfonic acid linear (LABSA) with an active material of 95,64%, an acid value of 244,7 mg KOH / g sample, 2,03 percent sulfuric acid (H_2SO_4), free oil 1,25% and a Klett color of 42,33.

Keywords: Sulfonation, falling film reactor, pilot plant.

INTRODUCCIÓN

El alquilbenceno lineal (LAB por sus siglas en inglés) es el resultado de la alquilación del benceno con cualquier n-olefina o haluro de alquilo usando un catalizador. El LAB con una cadena alquílica de 10-14 átomos de carbono es materia prima usada para producir el correspondiente ácido sulfónico (HLAS por sus siglas en inglés) en la reacción de sulfonación. La conversión de LAB en HLAS (y subsecuentemente tras la neutralización a sulfonato) representa casi exclusivamente el uso del LAB, a su vez el HLAS es exclusivamente usado en la producción de surfactante aniónicos (sulfonatos –LAS) el cual constituye el grupo más importante de la familia de agentes de superficie activa después de los carboxilatos (Jabones).

El sulfonato de alquilbenceno lineal (LAS por sus siglas en inglés) es el surfactante más ampliamente usado alrededor del mundo, presente en casi todo tipo de productos terminados ya sea de uso del hogar o industrial y aplicaciones institucionales. El total del LAB consumido en el mundo en 2013 fue de 5.383 toneladas aproximadamente. La reacción de sulfonación es el mecanismo clave para convertir el LAB en HLAS, por lo tanto es un proceso fundamental en la industria de detergentes. Las características y presentación de ambos, del ácido sulfónico y finalmente del sulfonato son altamente influenciadas por el tipo y la calidad de la materia prima (LAB) así como por el proceso de sulfonación y por las condiciones de operación del mismo.

Industrias Venoco C.A líder en el mercado de lubricantes y productos químicos cuenta con una planta de alquilación para la producción de alquilbenceno lineal de cadena alquílica de 10-14 para abastecer el mercado interno Venezolano y exportar a otros países de América y Europa y una planta de sulfonación que produce ácido fenil sulfónico de cadena alquílica de 10- 14 para proveer a la industria de detergentes en el mercado nacional. La etapa principal de esta última planta es el proceso de sulfonación, ya que un desempeño óptimo en esta etapa se refleja en un producto de mejores características y en un proceso más eficiente.

Este trabajo se centra en el desarrollo y ejecución de una planta piloto para un proceso de sulfonación con un reactor de película fina, el procedimiento metodológico a seguir para el desarrollo de esta investigación, consistió inicialmente en el cálculo de los balances de masa y energía; de acuerdo a la capacidad de producción se dimensionaron los equipos tomando en consideración las etapas involucradas en el proceso de sulfonación, se calibraron los equipos de medición para validar las lecturas arrojadas por los mismos, así como también

se realizaron pruebas de fugas y corridas para determinar la influencia de las variables más importantes en el proceso de sulfonación como lo es: la relación molar del trióxido de azufre (SO_3)/LAB, dilución del SO_3 en aire y la temperatura del reactor, para justamente determinar la condiciones más adecuadas para la sulfonación del LAB, evaluando las propiedades del producto final mediante los análisis de porcentaje de materia activa, ácido sulfúrico libre, aceite libre y valor ácido, para finalmente evaluar los costos asociados a la operación de la planta piloto.

Este trabajo está comprendido por cuatro capítulos: capítulo I, se da a conocer la problemática existente, situación deseada, alcance, limitaciones y los objetivos que se persiguen en la investigación; capítulo II, contiene los antecedentes y las bases teóricas que sustentan el estudio; capítulo III, sustenta la metodología llevada a cabo para el alcance de los objetivos; capítulo IV, da a conocer los resultados y discusiones de cada uno de los objetivos trazados en la investigación. Finalmente, las conclusiones, recomendaciones y apéndices: apéndice A, contiene los cálculos típicos; apéndice B, tablas de propiedades físicas y apéndice C, cálculos de la calibración de los rotámetros y apéndice D, cálculos de la calibración termómetros.

El desarrollo de esta investigación aportará a Industrias Venoco C.A una mejora en el proceso de sulfonación y a su vez en las especificaciones y/o la calidad del producto, permitiendo así mostrar los efectos de los cambios de condiciones de operación y materias primas de manera más rápida y económica que si se realizara en la planta a nivel industrial, además de generar nuevos conocimientos y criterios técnicos que permitan avanzar en la optimización, control, alcance, equipos, seguridad y rentabilidad del proceso de sulfonación, para ofrecer un producto de alta calidad al mercado nacional e internacional de detergentes sintéticos.

CAPÍTULO 1: EL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN.

En este capítulo se presenta la descripción del problema haciendo referencia a la ubicación de la empresa, productos ofrecidos y sector del mercado al cual se dirigen sus productos, además se indica el propósito que conlleva la realización de este trabajo. Posteriormente se presenta la formulación del problema, se indican los objetivos, general y específicos y finalmente se exponen la justificación, limitaciones y alcance de esta investigación.

1.1 Descripción del problema.

INDUSTRIAS VENOCO, C.A., es una empresa Venezolana fundada en el año 1960 por el Ing. Ladislao Szikora Weiss, la cual está constituida fundamentalmente por dos divisiones: la división química y la división de lubricantes.

La división química, es operada por Química Venoco C.A., y Promotora Química; quienes se encargan de la producción y comercialización de productos químicos y petroquímicos, como el alquilbenceno lineal (LAB) y ácido sulfónico de alquilbenceno lineal (LABSA) entre otros; mientras que la división de lubricantes está operada por: C.A Nacional de Grasas y Lubricantes (CANGL), Aditivos Orinoco de Venezuela C.A (ADINOVEN) y Lubricantes Venoco Internacional C.A, dedicadas a la manufactura y comercialización de grasas, aceites lubricantes y sus aditivos, fluidos para frenos y productos especiales de uso automotriz.

Este complejo industrial desarrolla la mayor parte de su actividad productiva en la región central del país, específicamente en el estado Carabobo, Municipio Guacara, vía principal Aragüita.

El consumo mundial de ácido sulfónico de alquilbenceno lineal (LABSA) en el año 2000 fue de 3.370 toneladas teniendo un aumento moderado hasta el 2010, en el año 2013 hubo un incremento significativo produciéndose 6.460 mil toneladas (ver Figura 1.1), esperándose un crecimiento del 3,15 % anual para los próximos años.

Química Venoco C.A suministra al mercado nacional 23,76 mil toneladas anuales, siendo el principal productor de LABSA en Venezuela, como se observa en la tabla 1.1.

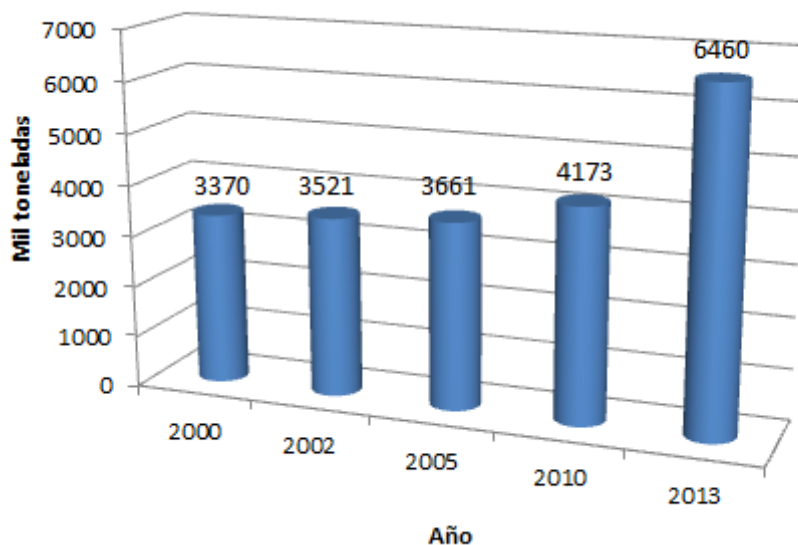


Figura 1.1: Producción de LABSA en miles toneladas a nivel mundial en el año 2014.

Fuente: Colin A. Houston & Associates 2014

Tabla 1.1: Producción de LABSA a nivel nacional en el año 2010.

Compañía	Región	Capacidad (mil toneladas anuales)
Química Venoco C.A	Guacara	23,76
Clariant de Venezuela	Maracay	13,1
Tensoactivos Yare	San Francisco de Yare	5,2
Colgate Palmolive	Valencia	4
Serviquin	Villa de Cura	1

Fuente: Colin A. Houston & Associates 2010

Producto de la gran demanda que presenta el ácido sulfónico de alquilbenceno lineal (LABSA), en la industria de manufactura de detergentes, la planta de sulfonación de Industrias Venoco C.A., requiere operar en condiciones recomendables para ofrecer así un producto de alta calidad, con el fin de abastecer al mercado nacional.

La etapa más crítica del proceso en el reactor donde se da lugar la sulfonación del Alquilbenceno Lineal (LAB), ya que se debe mantener una temperatura controlada para evitar quemar el producto, además de mantener un flujo de LAB de tal manera que se forme una

película del espesor adecuado para que crear la mayor superficie de contacto con el SO_3 y obtener la mayor conversión posible de LABSA.

Como consecuencia de lo expuesto anteriormente y a la poca disponibilidad para la realización de pruebas que permitan el estudio y evaluación de las condiciones de operación del proceso de sulfonación, Química Venoco C.A requiere contar con una planta piloto que permita el estudio de las condiciones de operación que ayuden a mejorar el proceso y la calidad del producto final, además de generar nuevos conocimientos y criterios técnicos que permitan avanzar en la optimización, control, alcance, equipos, seguridad y rentabilidad del proceso de sulfonación, y así mejorar la calidad del producto.

1.2 Formulación del problema.

Debido a las altas demandas del mercado nacional de ácido sulfónico, la división Química Venoco C.A, se ha visto en la necesidad de mejorar las condiciones de operación de la planta de sulfonación y así mejorar las especificaciones y/o características del producto exigidas por el mercado para poder satisfacer las demandas del mismo, esto se dificulta debido a que la posibilidad de realizar pruebas en las condiciones de operación, que permitan la mejora y optimización del proceso sin afectar las especificaciones del producto, y mantener los niveles de producción sin afectar a los clientes, es complejo.

De acuerdo a lo expuesto anteriormente surgen en primera instancia la siguiente interrogante: ¿Es necesaria la construcción de una planta piloto del proceso de sulfonación?

1.2.1 Situación actual.

El ácido sulfónico (LABSA) tiene una alta demanda en la industria de manufactura de detergentes en Venezuela; la planta de sulfonación está diseñada para una capacidad de producción de 25.000 TM/Año operando durante todo el año, prescindiendo treinta y cinco (35) días al año para el mantenimiento y/o limpieza de los equipos que la conforman y así abastecer el mercado nacional.

1.1.2 Situación deseada.

Mejorará las condiciones de operación y las especificaciones del producto mediante la construcción de una planta piloto, que permita estudiar cada una de las variables del proceso y su influencia en las características del producto final sin afectar los niveles de producción y por ende a los clientes del Industrias Venoco.

1.3 Objetivos de la investigación.

1.3.1 Objetivo general.

- Desarrollar una planta piloto para un proceso de sulfonación con un reactor de película descendente.

1.3.2 Objetivos específicos.

1. Diseñar los diferentes equipos, accesorios y sistemas involucrados en la construcción de la planta piloto de sulfonación.
2. Realizar los sistemas de calibración de todos los equipos involucrados en la planta piloto.
3. Establecer las condiciones básicas de operación de la planta piloto para su adecuado funcionamiento.
4. Realizar pruebas experimentales para verificar el funcionamiento de la planta piloto.
5. Evaluar los costos asociados a la operación de la planta piloto.

1.4 Justificación.

Química Venoco C.A es líder en el mercado nacional, abasteciendo al 52% de la industria de la fabricación de detergentes en Venezuela, el desarrollo de la planta piloto de sulfonación aportaría una mejora en especificación y/o la calidad del producto y así la población venezolana contará con el principal ingrediente para la fabricación de detergentes sintéticos, siendo gran parte de éste último producto, uno de los principales componentes de la cesta básica venezolana.

Mediante esta investigación se pueden definir y controlar ciertas condiciones del proceso, para así predecir el comportamiento que presentará la planta a nivel industrial en condiciones similares (o iguales) a las estudiadas, así mismo permitirá realizar estudios de factibilidad económica para la producción en masa de un nuevo producto o implementar mejoras a un proceso ya existente, bajo nuevas condiciones de operación y así optimizar la producción de dicho producto o mejorar la calidad del mismo.

La planta piloto de sulfonación es una pieza fundamental en el desarrollo de nuevas tecnologías, ya que al realizar estudios en ella se generan nuevos conocimientos y criterios técnicos que permiten avanzar hacia la optimización, control, alcance y rentabilidad del proceso, equipos y energías productivas. Además que permite mostrar los efectos de los cambios de condiciones de operación de manera más rápida y económica que si se realizara en la planta original.

Por otra parte, se fomenta la interacción de los estudiantes del área de Postgrado de la Universidad de Carabobo con la industria química, al mismo tiempo que se aporta un trabajo de aplicación en la industria petroquímica que sirve de plataforma para proyectos futuros.

Desde el punto de vista ambiental al realizar pruebas a escala piloto se generarán menos residuos, además de consumir menos recursos naturales. Por otra parte, se pueden realizar pruebas de seguridad las cuales permitan mejorar, evitar y/o prevenir fugas de las materias primas utilizadas en el proceso, reduciendo así el impacto ambiental que esto ocasionaría.

1.5 Limitaciones.

Mucha de la información clave, que se debe acceder en cuanto a datos bases de partida, no está disponible. No obstante, el tema se aborda con mucha disposición y se asume dentro del alcance del trabajo la investigación, análisis, ensayos, cálculos y todas las actividades de ingeniería asociadas, necesarias para su desarrollo.

1.6 Alcance.

Este trabajo de investigación se desarrolló el diseño, construcción e instalación de la planta piloto de sulfonación, así como la puesta en marcha de la misma bajo condiciones de operación básicas para su funcionamiento.

Por otra parte, la optimización de las variables del proceso de sulfonación requiere de numerosas pruebas, recursos tanto de personal como de materias primas, por lo cual no está considerado en este trabajo.

CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO - REFERENCIAL.

En este capítulo se exponen los fundamentos teóricos que sustentan esta investigación, conformado por las bases teóricas y las investigaciones previamente realizadas que respaldan el estudio actual.

2.1 Antecedentes.

En esta sección se muestran una serie de estudios que sirven de apoyo a la investigación.

Zarache M. y colaboradores (2011), realizaron una evaluación de los sistemas de enfriamiento con agua y aire de la planta de sulfonación de INDUSTRIAS VENOCO, C.A., en su máxima capacidad de producción, el cual consistió en evaluar y conocer cuantitativamente la demanda energética requerida y así validar la capacidad de enfriamiento disponible en cada uno de los equipos que conforman los sistemas de enfriamiento con agua y aire, a fin de presentar la mejor alternativa que conlleve a un control permanente en las temperaturas sujetas a ambos sistemas. La contribución de a la investigación actual es facilitar la comprensión de la demanda energética requerida en cada uno de los equipos necesarios para el diseño de la planta piloto de sulfonación.

Torres J. y Sánchez F. (2007), realizaron un estudio de ésteres surfactantes biodegradables, el cual consistió en el montaje de una planta piloto de sulfonación empleando esteres derivados del aceite de palma y trióxido de azufre como agente sulfonante, para conocer el comportamiento de la reacción dentro del reactor de película descendente. La validación de este experimento se logró gracias a una previa sulfonación realizada con dodecibenceno lineal (DDB, por sus siglas en inglés) y trióxido de azufre, bajo las condiciones de la industria química básica colombiana, a fin de comparar los resultados obtenidos con los resultados de la industria. Los logros más relevantes de esta investigación se basaron en las expresiones empíricas halladas a través del software Statgraphics, las cuales permiten conocer la cantidad de materia no sulfonada, el grado de acidez y cantidad de aceite libre a la salida del reactor, en función de la concentración del trióxido de azufre (SO_3), alimentación de materia orgánica y de la relación molar materia orgánica/ SO_3 . El aporte a la investigación actual se enfoca en los resultados obtenidos por la validación de la sulfonación del dodecibenceno lineal con trióxido

de azufre, ya que las condiciones de reacción son similares a las de la planta de sulfonación, motivo por el cual servirán de patrones de comparación cuando se determinen mediante los balances de masa y energía la composición de los productos obtenidos en el reactor en el proceso de sulfonación de la planta piloto.

Adami I. (2001), realizó un criterio de diseño, características mecánicas, ventajas y presentación de un reactor multitubo de sulfonación de película fina (MTFR). En esta investigación se muestran los criterios de diseño que permitan un proceso flexible, eficiente, con una distribución de reactivos uniforme, una eficiente remoción de calor y criterios de construcción mecánica y mantenimiento, que se deben tomar en cuenta a la hora de diseñar un planta de sulfonación, además manifestar los puntos de vistas de un MTFR y como garantiza este, una mejor calidad de producto para todo el rango de alimentación, la máxima conversión y la reducción de formación de subproductos. La contribución a la investigación actual es facilitar una base para el diseño de la planta piloto, mediante los criterios mecánicos e hidráulicos que se deben tomar en cuenta para un eficiente proceso de sulfonación.

Ahmed Zaid T. y colaboradores (2000), estudiaron la sulfonación de alquilbenceno lineal (LAB) en un reactor de pared corrugada de película fina. Realizaron un estudio comparativo de un reactor convencional de película fina y un reactor de pared corrugada de película fina, además de la influencia de la concentración del trióxido de azufre (SO_3)-aire y la geometría de la pared, en el color Klett y en el porcentaje de materia activa. Este estudio se sulfonó variando la relación SO_3/LAB , desde 1 hasta 1,20 y la concentración de SO_3 en Aire de 6 hasta 10%. El aporte de esta investigación se orienta en la influencia de los parámetros de alimentación como la relación de SO_3/LAB y la concentración de SO_3 en aire en la sulfonación y cómo afecta esto en la calidad del producto final.

Dabir B. y colaboradores (1996), desarrollaron la modelación de un reactor de película fina, donde se determinó un modelo matemático que prediga los resultados en un proceso de sulfonación en un reactor de película fina en función de la temperatura de reacción, y el tamaño del reactor, considerando los efectos de la turbulencia de la película del líquido, la transferencia de masa y de calor entre las fases, además de otras consideraciones. Este modelo se contrastó con los resultados obtenidos experimentalmente en el laboratorio con la sulfonación de DDB con SO_3 , donde se apreció que dicho modelo se ajusta a los resultados obtenidos experimentalmente. El aporte a la investigación actual se enfoca en las deducciones obtenidas de la evaluación del efecto de la longitud y temperatura del reactor y la relación DDB/ SO_3 en el

porcentaje de conversión, motivo por el cual se utilizara de esquema de comparación con los resultados que se obtendrán en esta investigación.

2.2 Bases teóricas.

En la siguiente sección se presentan las bases teóricas que rigen esta investigación, estructurada por diferentes conceptos, fenómenos y herramientas que sustentan el diseño y ejecución de planta piloto de sulfonación, tales como: tipos de detergentes, mecanismo de la reacción de sulfonación, balances de masa y energía, calores de reacción y formación, mecanismos, reactores de película descendente y como se lleva a cabo la sulfonación en los mismos, entre otros, desarrollados a continuación.

2.2.1 Detergentes.

Los detergentes son mezclas de compuestos químicos que, asociados a factores como tiempo, temperatura y acción mecánica, van a permitir liberar a una superficie de su suciedad. Estos se pueden clasificar en función del mecanismo de acción, dentro de los cuales se pueden distinguir tres grupos: los alcalinos, los ácidos y los detergentes compuestos por agentes tensoactivos. (Vásquez, 2004).

Los detergentes compuestos por agentes tensoactivos, se añaden a las formulaciones de los detergentes para aumentar las propiedades humectantes y de penetración. Estos pueden ser emulsionantes y surfactantes. (Vásquez, 2004).

Este tipo de detergentes compuestos por agentes tensoactivos, se clasifica en cuatro familias, las cuales son: aniónicos, catiónicos, no iónicos (no se disocia) y anfóteros (pueden comportarse como aniónicos y catiónicos). (Vásquez, 2004).

Los detergentes aniónicos son ácidos grasos de origen natural, obtenidos por saponificación de los glicéridos o de los ácidos grasos. Presentan un buen poder dispersante y humectante, siendo útiles en la eliminación de ácidos grasos o suciedades inorgánicas (tipo polar). Dentro de este grupo se encuentran los jabones, alquilsulfonatos y alquilsulfatos como el ácido sulfónico de alquilbenceno lineal, siendo estos últimos los más empleados. (Vásquez, 2004).

En la figura 2.1 se pueden observar los resultados referentes a la evolución de ventas de los tensoactivos sintéticos a nivel mundial. Se evidencia un enorme aumento en la producción de los mismos.

El ácido sulfónico de alquilbenceno lineal (LABSA) es usado para los productos de limpieza, tal como detergentes en polvo, jabones líquidos limpiadores para pisos, productos del agro, entre otras aplicaciones. A nivel mundial tiene una producción de 2.490 mil toneladas anuales en el año 2010, como se observa en la figura 2.2.

2.2.2. Sulfonación.

La sulfonación, representa uno de los mecanismos involucrados en la sustitución aromática electrofílica (SAE) que sufre el anillo aromático bencénico y sus derivados para la formación del ácido sulfónico (ver figura 2.3), empleado principalmente como materia prima para la síntesis de detergentes sintéticos aniónicos, entre estos se encuentran los alquilsulfonatos y alquilsulfatos.(Griffin, 1981).

A nivel industrial la sulfonación es un proceso ampliamente utilizado para la producción de tintes e intensificadores de color, medicinas, pesticidas e intermedios orgánicos y detergentes (Foster, 1997). Sin embargo, su principal uso se encuentra asociado al carácter anfipático de los productos de sulfonación como consecuencia de la inclusión del grupo sulfónico en compuestos a polares, logrando de esta manera que la molécula adquiera propiedades hidrofílicas sin perder su carácter apolar (Castañeda & Rivas, 2004).

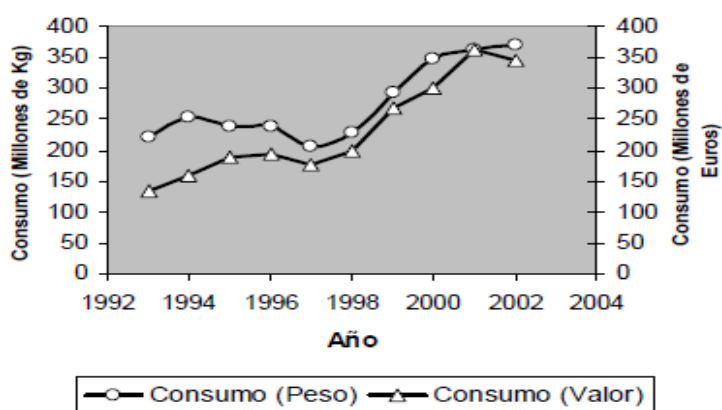


Figura 2.1. Consumo total de tensoactivos sintéticos a nivel mundial entre 1992 a 2004.

Fuente: Bailón 2003.

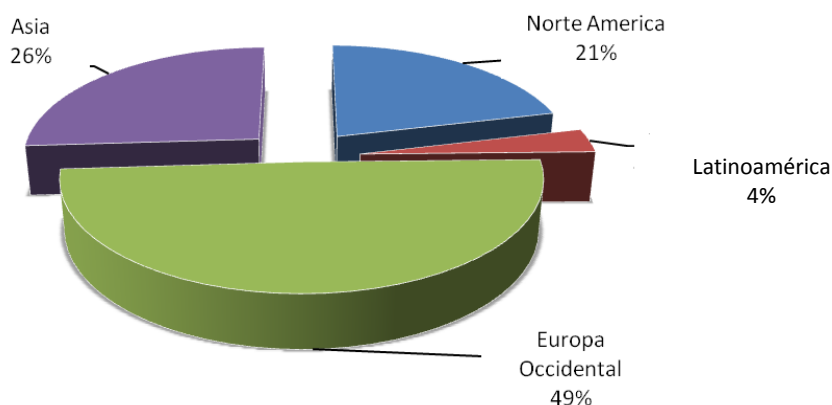


Figura 2.2. Producción de LABSA en el mundo en el año 2010.

Fuente: Colin A. Houston & Associates 2010.

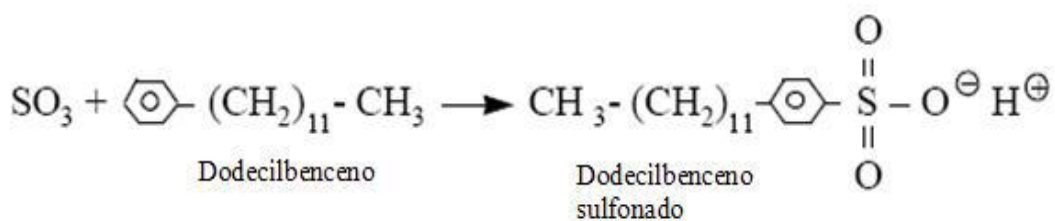


Figura 2.3. Sulfonación de Dodecilbenceno.

La doble compatibilidad de los compuestos sulfonados, les otorga propiedades surfactantes y que son muy apreciadas en la industria de los detergentes.

2.2.2.1 Agentes sulfonantes.

La sulfonación tiene lugar cuando una materia prima orgánica, se pone en contacto con un agente sulfonante, bajo determinadas condiciones de presión y temperatura y dentro de una configuración determinada de reacción agente sulfonante de mayor uso a nivel industrial es el SO_3 , el cual es un reactivo electrofílico altamente agresivo que reacciona rápidamente al contacto con un compuesto orgánico que contenga algún grupo donador de electrones (Foster, 1997).

Debido a la alta reactividad del SO_3 , la sulfonación es un proceso difícil de controlar a nivel industrial por efecto de la alta velocidad de reacción y el carácter altamente exotérmico (aproximadamente 380 Kj/Kg SO_3 que reacciona (Foster, 1997). Sin embargo históricamente el

problema de la alta reactividad del SO_3 se ha solucionado con la dilución o acomplejamiento del SO_3 con amoníaco, ácido clorhídrico, agua, ácido sulfúrico y aire (figura 2.4) (Foster, 1997).

El reactivo empleado para la sulfonación es una fuente de trióxido de azufre (SO_3) como agente sulfonante, como el ácido sulfúrico fumante (óleum, enriquecido con 20% de SO_3), ácido sulfúrico (H_2SO_4), trióxido de azufre gaseoso (SO_3); sin embargo, el camino que conduce a la formación básica del ácido sulfónico es esencialmente el mismo que se indica en la Figura 2.5, donde el átomo de azufre logra acoplarse a uno de los carbonos del anillo aromático y en caso de tratarse de algún compuesto derivado de éste el acoplamiento al átomo de carbono dependería de la posición del grupo presente. (Griffin, 1981).

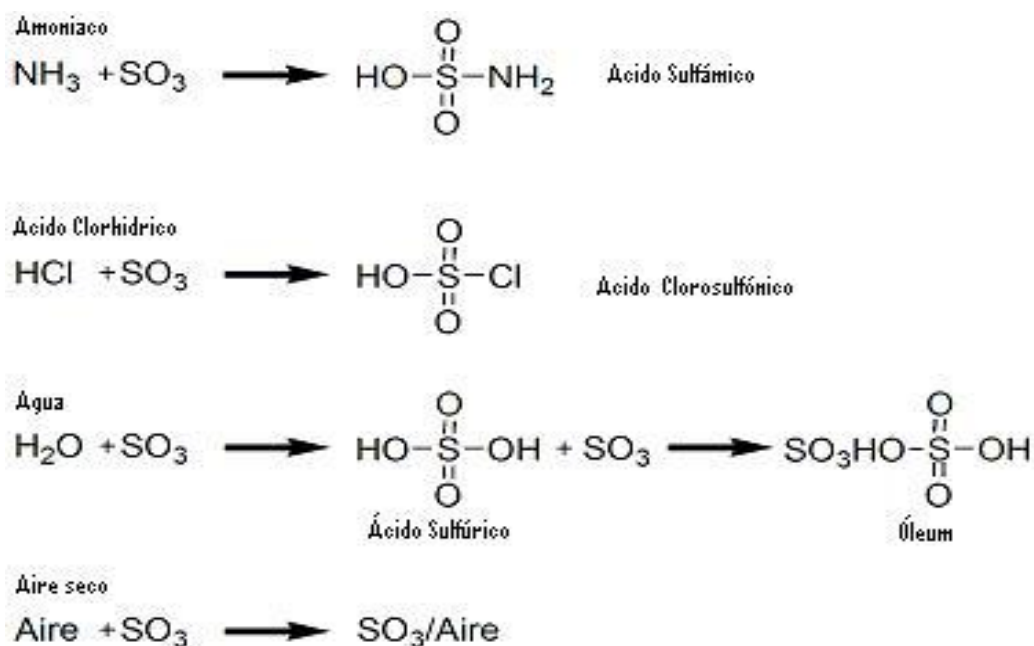


Figura 2.4. Acomplejamiento o dilución de SO_3 . (Foster 1997).

2.2.2.3 Mecanismo de sulfonación

El ácido sulfónico de alquilbenceno lineal (LABSA), se obtiene mediante la reacción del alquilbenceno lineal (LAB) con una fuente de SO_3 en una proporción de uno a uno y bajo una relación molar en un rango de 1,01 a 1,03 SO_3/LAB , que da lugar a una molécula capaz de reducir la tensión superficial entre dos fases no miscibles. (Zoller, 2009).

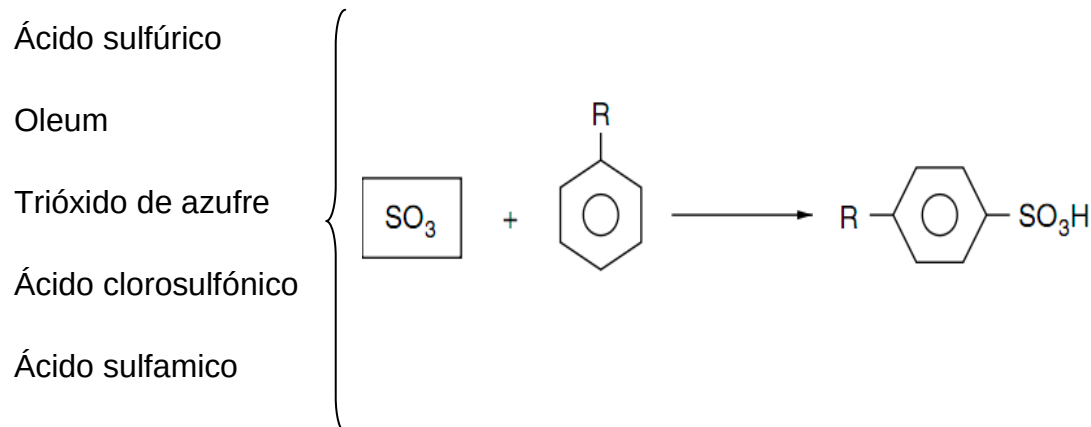


Figura 2.5. Reacción de sulfonación, mediante una sustitución aromática electrofílica (SAE). (Zoller, 2009).

La sulfonación con SO_3 , es considerada el factor más característico de la evolución en la industria de detergentes que se ha experimentado desde la década de 1960. Esta tecnología permite maximizar durante un corto período de tiempo la conversión de la materia prima en el producto final tras una estabilización de la reacción, lo que conlleva a un máximo rendimiento, además de la más alta calidad de los productos y la reducción al mínimo costo de operación e impacto ambiental, puesto que dicha tecnología incluye un tratamiento a los gases residuales del proceso antes de ser expulsados al ambiente (ver Figura 2.5). (Zoller, 2009).

El SO_3 gaseoso es obtenido mediante la combustión directa del azufre fundido (S) con aire seco (que presenta un punto de rocío de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$) y posterior conversión del dióxido de azufre (SO_2) para generar el SO_3 gaseoso, (ver Figura 2.6), necesario para el inicio de la sulfonación de este gas con el LAB. (Groot, 1991).

La formación del ácido sulfónico bajo la reacción del SO_3 gaseoso está dada por dos reacciones: una rápida y una lenta. En una primera reacción, el LAB reacciona con el SO_3 rápidamente para formar ácido piro-sulfónico.

Posteriormente, la corriente del ácido piro-sulfónico y el exceso de LAB son enviados a un reactor que permita la estabilización del producto; donde reaccionan lentamente para formar el ácido sulfónico (Groot, 1.991).

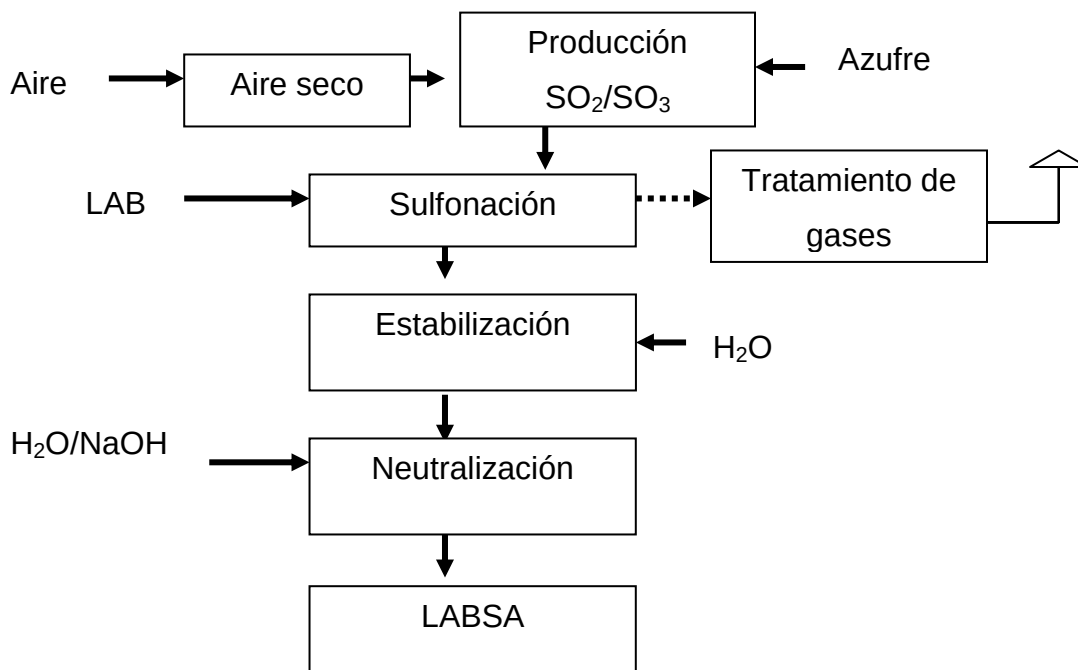


Figura 2.6 Diagrama de bloques del proceso de sulfonación con SO_3 (Zoller, 2009).

1. Combustión del azufre fundido.



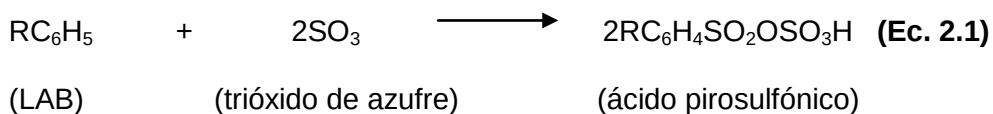
2. Oxidación del dióxido de azufre.



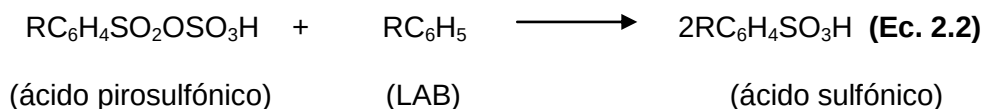
Figura 2.7. Reacción de combustión del azufre y oxidación del dióxido de azufre. (Groot, 1991)

Las reacciones llevadas a cabo para lograr la síntesis del ácido sulfónico de alquilbenceno lineal se muestran a continuación:

Primera reacción tomando como ejemplo el LAB (rápida):



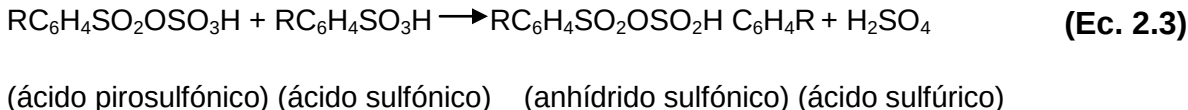
Segunda reacción tomando como ejemplo el LAB (Lenta):



Debido al desprendimiento de calor en la síntesis del LABSA, la condición estándar para lograr la sulfonación del LAB, además de una máxima conversión, es bajo temperaturas que oscilen en un rango de 45-50 °C (temperatura que se logra con ayuda de un sistema de enfriamiento). (Groot, 1991).

Adicionalmente existen reacciones secundarias que conllevan a la formación de más ácido sulfónico, a partir del ácido piro sulfónico sintetizado en la reacción rápida mostrada anteriormente, el mismo ácido sulfónico a sintetizar, LAB y agua para la estabilización del anhídrido sulfónico formado en dichas reacciones. (Groot, 1991).

Reacción secundaria:



2.2.3 Reactores de película descendiente

Los reactores de película descendiente tubulares, son dispositivos multifase, donde un reactante desciende en forma de película líquida sobre la pared interior del reactor formando un anulo por cuyo interior fluye en paralelo una corriente con el otro reactante en fase gas. Debido a que en la reacción de sulfonación de LAB es altamente exotérmica y rápida, y que a medida que el LAB se va sulfonando, la viscosidad de la fase líquida va aumentando, dificultando los procesos de transferencia de masa y calor con el aumento de la conversión, es necesario que la fase gaseosa, circule en paralelo co-corriente con la película, para evitar persulfonaciones, y carbonización del producto, ya que la concentración de SO₃, va disminuyendo.

2.2.3.1. Dispositivos de película descendiente

Los dispositivos de película descendiente, son equipos ampliamente utilizados en la industria los cuales están diseñados para permitir la transferencia de masa y energía entre dos fluidos inmiscibles, sin permitir la dispersión de un fluido dentro del otro.

Dentro de las principales aplicaciones de los dispositivos de película descendente, se pueden encontrar torres de enfriamiento, columnas de absorción y reactores usados principalmente para procesos de sulfonación y cloración (Dabir et al. 1996).

Al pensar en columnas de película descendente, generalmente la primera idea que se viene a la mente es la de un tubo vertical liso donde la película líquida moja la pared interna del tubo, formando un anulo entre la interfase gas líquido y la pared interna del tubo, y una segunda fase fluye entre este anulo (Figura 2.7), sin embargo, son innumerables las configuraciones posibles de reactores de película descendente. Aun una columna empacada donde el líquido fluya sobre la pared del empaque y la segunda fase entre las películas formadas sobre el empaque, manteniendo un contacto continuo entre las dos fases y sin dispersión entre ellas (figura 2.8), es un dispositivo de película descendente.

2.2.4 Sulfonación en película descendente

La sulfonación o sulfatación en película es llevada a cabo en reactores tubulares de corriente en paralelo gas-líquido donde el compuesto orgánico se mueve como una película delgada circunscribiendo completamente la pared del conducto y la relación SO_3 /aire fluye en régimen turbulento a gran velocidad en el centro del conducto. El calor de reacción es removido por chaquetas de enfriamiento. La mayoría de estos mecanismos son sistemas de flujo descendente de un solo paso. El flujo en co-corriente previene la sobre sulfonación de la mezcla líquida con SO_3 fresco a medida que la conversión se incrementa. Por otra parte, el flujo en co-corriente causa un claro aumento de la temperatura en la primera etapa de reacción donde la corriente de gas que contiene la concentración inicial de SO_3 hace contacto con el compuesto orgánico sin reaccionar. Aquí la velocidad de transferencia de masa es alta y la velocidad de transferencia de calor es el factor limitante. La temperatura alcanza un valor pico, después del cual el calor cedido a la chaqueta de enfriamiento es mayor que el calor de reacción y la temperatura cae. En la última etapa de reacción las concentraciones de reactantes líquidos y gaseosos son pequeñas y la velocidad de transferencia de masa se convierten en el factor limitante. Existe alguna relación entre los dos factores debido a que una mezcla eficiente del gas en la última etapa permite la reducción del exceso de SO_3 requerido, mejorando así también la intensidad de la reacción en la primera etapa.

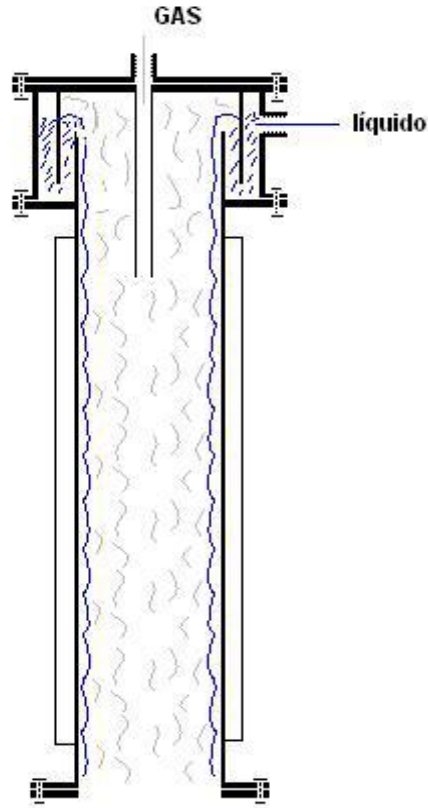


Figura 2.8 Dispositivo de Película Descendente. (Valluri et al. 2005)

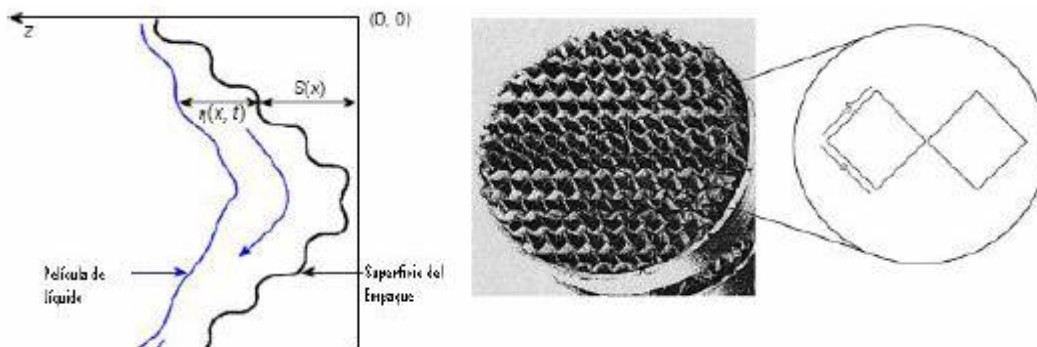


Figura 2.9. Empaque estructurado para un reactor de película descendente (Valluri et al. 2005)

La velocidad del gas y el diámetro hidráulico del reactor tubular (distancia entre las superficies enfriadas del reactor) son los factores de diseño primarios que afectan el desempeño del equipo. Incrementando la velocidad del gas se incrementaran las velocidades de transporte (velocidad de la película y transferencia de masa y calor tanto en la fase liquida como en la

gaseosa) y la uniformidad del contacto gas-líquido. Sin embargo, con el incremento de la velocidad y turbulencia de la corriente de gas, una cantidad creciente de líquido es barrido de la superficie de la película. La velocidad del gas en el tubo del reactor no tiene que ser tan alta como para causar una dispersión excesiva del líquido y un arrastre de finas gotas por la corriente de gas. Las velocidades de transferencia de la fase gaseosa son sensibles a los cambios en el diámetro del tubo del reactor. Para una velocidad de gas dada, si el diámetro se torna más pequeño una longitud de contacto más corta bastara para obtener una absorción casi completa de SO_3 . El diámetro más pequeño del tubo permite también una temperatura de ecualización entre la corriente líquida continua y las gotas de líquido que pueden ser arrastradas en el centro del gas. Estos factores se combinan de diferentes maneras en las unidades reales. La velocidad superficial del gas en la práctica comercial fluctúa desde 20 a 90 m/s (Lanteri, 1978).

Las versiones más comunes de reactores de película para producción a escala industrial consisten o bien de un solo conducto anular compuesto de dos superficies cilíndricas o de una pluralidad de tubos asociados juntos en un arreglo en paralelo (Lanteri, 1978).

Una característica de diseño principal de estos sistemas es la provisión de una distribución homogénea de los reactantes al reactor. Si esta condición no se cumple, una cantidad mayor de SO_3 reaccionara con los compuestos orgánicos en algunas porciones del reactor que en otras y pueden presentarse puntos calientes en la primera etapa del reactor en las zonas donde el SO_3 se encuentre en exceso. El producto resultante tendría un color oscuro y un alto contenido de aceite libre. Además, cantidades excesivas de neblina orgánica, resultante de la vaporización de los constituyentes de bajo punto de ebullición del alimento orgánico, y de SO_3 , pueden abandonar el reactor con el gas de escape. En un reactor anular, un aspecto fundamental consiste en asegurar la distribución uniforme del líquido sobre la superficie del reactor (formación de película homogénea). Es también importante que las dos superficies de reacción sean precisamente concéntricas para ayudar a asegurar la distribución uniforme del SO_3 . El problema de distribución se incrementa en un reactor multitubo dado que es necesaria una dosificación igual a cada tubo para asegurar una reacción igual en todos los tubos. Tal operación puede ser difícil debido a posibles diferencias en las caídas de presión dentro de los tubos provenientes de pequeñas diferencias en la geometría del tubo, rugosidad interfacial, velocidad de flujo del líquido, velocidad de transferencia de calor, etc. Debido al flujo competitivo del gas y del líquido, cualquier incremento en la velocidad de flujo del líquido o en la viscosidad del líquido tiende a reducir el área seccional transversal disponible para el flujo de gas.

2.2.5 Plantas pilotos.

Una planta piloto es una planta de proceso a escala reducida. El fin que se persigue al diseñar, construir y operar una planta piloto es obtener información sobre un determinado proceso físico o químico, que permita determinar si el proceso es técnica y económicamente viable, así como establecer parámetros de operación óptimos de dicho proceso para el posterior diseño y construcción de la planta a escala industrial o para el mejoramiento de una planta ya existente.

La escala de operación adecuada para una planta piloto debe satisfacer los requerimientos de los datos de diseño, los de preparación de muestra, etc. La planta piloto debe ser lo suficientemente grande como para que indique algo del costo y la calidad de la labor requerida para la operación comercial del proceso. Debe ser lo bastante grande como para que haga visible aquellas perturbaciones que no puedan aparecer en una escala pequeña. Por ejemplo, cambios de temperatura en la viscosidad y fenómenos de cambio de fase, etc.

Por otra parte, la operación de la planta piloto debe ser suficientemente pequeña como para que pueda reducir al mínimo el uso de materia prima y los desechos.

El diseño de un proceso comprende las etapas siguientes:

- Preparación del esquema de flujo en el cual se representan los aparatos principales, las condiciones de operación, los flujos y los instrumentos de control más importantes.
- Realización del balance de calor y materia.
- Estudio de los servicios necesarios (agua y vapor)
- Representación esquemática del tamaño y constitución interna de los reactores y del resto de los equipos necesarios.
- Estimación del costo de la instalación.

Un paso básico en el diseño preliminar de una planta piloto, tanto para la estimación de su costo como para establecer el diseño detallado, es la elaboración del proceso donde aparecen reflejadas las operaciones que son necesarias para la transformación de la materia prima. Ello posibilita al ingeniero la aplicación de los principios de estequiometría industrial al proceso diseñado para obtener los diagramas del flujo de los balances de energía y de materia.

Idealmente una planta piloto debe ser construida con los mismos materiales que los que se usaran en la planta final. Si en esta etapa del diseño aún existen interrogantes como que materiales usar, debe existir disponibilidad de muestras a prueba de corrosión para ser colocadas en las áreas críticas. El material más probable a seleccionar es acero inoxidable o un recubrimiento de vidrio, o quizás de vidrio completo. En este caso, debe tenerse cuidado de no permitirse indebidamente la manipulación del equipo si los productos químicos usados son altamente corrosivos.

En la actualidad existen plantas pilotos de sulfonación que utilizan como agente sulfonante SO_3 , mayormente utilizadas para la sulfonación de esteres metílicos derivados del aceite de palma; en Venezuela no existe una planta piloto para un proceso de sulfonación. (Hernández, 1999).

CAPÍTULO 3. MARCO METODOLÓGICO

El presente capítulo muestra de forma clara y precisa el tipo de investigación que rige al estudio actual en base a varios criterios de clasificación; así como también la metodología empleada para alcanzar el cumplimiento de cada uno de los objetivos planteados en esta investigación.

El tipo de investigación suele puntualizarse de acuerdo a diversos criterios de clasificación, con la finalidad de definir el tipo de estudio que será realizado para el alcance de las metas u objetivos del mismo. Entre los diferentes criterios se pueden mencionar: según su diseño o estrategia, profundidad, alcance en el tiempo y la recolección de datos o información.

La investigación actual en base al diseño o estrategia se define según, Muñoz, C. (1998) como una investigación de campo, quien establece que una investigación de campo “es aquella cuyo método de indagación se basa en la recopilación directa de información en el área o campo en el que sucede el fenómeno que es objeto del estudio”.

De acuerdo al nivel de profundidad de esta investigación según Hurtado, J. (2008), se considera de tipo proyectiva, ya que define a una investigación proyectiva como: “aquella que involucra la elaboración de una propuesta, un plan, programa o modelo, como solución a una necesidad de tipo práctico a partir de un diagnóstico preciso de las necesidades del momento”, siendo este el objetivo principal de esta investigación tras el desarrollo de la planta piloto de sulfonación, deseándose entonces solventar la problemática mediante la formulación de propuestas y/o alternativas que serán desarrolladas y que permitan evaluar las condiciones que influyen en la calidad del producto terminado.

3.1 Diseño los diferentes equipos, accesorios y sistemas involucrados en la construcción de la planta piloto de sulfonación.

3.1.1 Estimación de la capacidad de operación de la planta piloto.

Para esta estimación, primero se buscó el espacio más idóneo y disponible en planta con acceso a: electricidad, agua, aire, y demás servicios requeridos para la operación de la planta piloto y que no interfiriera con las operaciones regulares de la planta, para ello se contó con el apoyo de la jefatura de operaciones de Química Venoco, esta propuso tres sitios disponibles en planta, que cumplieran con los servicios y el espacio mínimo requerido. El departamento de seguridad integral, realizó un análisis funcional de operatividad (conocido como HAZOP por sus siglas en ingles), esta es una técnica de identificación de riesgos inductiva, basada en la

premisa de que los accidentes se producen como consecuencia de una desviación de las variables de proceso, con respecto a los parámetros normales de operación, con el fin de determinar el riesgos que representan las operaciones de la planta piloto y sus operadores, además de las vías de escape, extintores, etc., disponibles en el área (este análisis no se incluyó en esta investigación por razones de confidencialidad de la empresa). Lo anteriormente expuesto se realizó en conjunto con el departamento de investigación y desarrollo, en función de estos análisis (espacio y riesgo) se determinó cuál de los tres sitios disponibles era el más adecuado.

Por otro lado, la planta piloto de sulfonación tiene que estar en la capacidad de producir la cantidad suficiente de producto, primero para realizar los análisis de calidad, y segundo para realizar las pruebas en las formulaciones en la cartera de productos de Industrias Venoco C.A, es decir, debería de producir entre 100 a 160 Kg diarios, el cual es un rango adecuado de producto.

Con la dimensiones del espacio disponible en planta para ensamblar la planta piloto de sulfonación y de las cantidades requeridas de producto para las evaluaciones y desarrollo de productos, se determinó la capacidad de producción de la planta piloto de sulfonación.

3.1.2 Determinación del balance de masa y de energía de la planta piloto.

3.1.2.1 Cálculo del balance de masa de la planta piloto de sulfonación.

Establecida la capacidad de la producción (flujo másico) del ácido sulfónico de la planta piloto se determinó el flujo molar del mismo usando la siguiente ecuación:

$$\eta_{k,i} = \frac{m_{k,i}}{PM_i} \quad (3.1), \quad (\text{Himmelblau, 2000})$$

Dónde:
 $\eta_{k,i}$: moles del componente i, en la corriente k, (kmol).

$m_{k,i}$ masa del componente i, en la corriente k,
 PM_i : peso molecular del componente i,
 (kg/kmol).

Basándose en la relación molar de trióxido de azufre / alquilbenceno lineal usada en planta, se determinó el flujo molar del alquilbenceno lineal (LAB) y del trióxido de azufre utilizando la ecuación:

$$\frac{\eta_{SO_3}}{\eta_{LAB}} = \quad (3.2) \quad (\text{Groot, 1991})$$

Dónde:

η_{SO_3} : moles de SO_3 .

η_{LAB} : moles de Alquilbenceno lineal (LAB)

Una vez determinado los flujos iniciales de las materias primas necesarias se procedió a calcular los flujos molares y másicos para cada corriente, estas corrientes están identificadas en la figura 4.1.

La corriente 1 es el alquilbenceno lineal que se va alimentar, esta se obtuvo utilizando la relación molar (ecuación 3.2). La corriente 2 está compuesta por el trióxido de azufre diluido con aire, para esto primero se determinó el peso molecular promedio de la mezcla (ecuación 3.3) para calcular así la densidad de la mezcla (ecuación 3.4), y así calcular el flujo (ecuación 3.5) volumétrico, utilizando las siguientes ecuaciones:

$$PM_{promedio} = \sum_i^n PM_i \times X_i \quad (3.3) \quad (\text{Smith y col, 1997})$$

Dónde:

$PM_{promedio}$: peso molecular promedio.

PM_i : peso molecular del componente i.

X_i : composición en peso del componente i.

$$\rho = \frac{P \times PM_{promedio}}{R \times T} \quad (3.4) \quad (\text{Smith y col, 1997})$$

Dónde;

ρ : densidad de la mezcla de gases.

P: presión del gas.

PM_{promedio} : peso molecular promedio.

R: constante de los gases ideales.

T: temperatura del gas.

$$q_v = \frac{q_m}{\rho} \quad (3.5) \quad (\text{Smith y col, 1997})$$

q_v = Flujo volumétrico.

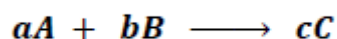
q_m = Flujo másico.

ρ : densidad de la mezcla de gases.

La corriente 4, 5 y 6 tienen las mismas características de la corriente 1. Las corrientes 3 y 7 se calcularon siguiendo el mismo procedimiento de la corriente 2 a diferencia que se iba incrementando la cantidad de aire de dilución.

La corriente 8 que es la salida del reactor, se conoce la conversión teórica del alquilbenceno lineal a ácido fenilsulfónico, con este dato se calculó la cantidad de producto formado y de materia prima sin reaccionar utilizando las siguientes ecuaciones:

Para una reacción:



$$\frac{\eta_C}{\eta_A} = \frac{a}{c} \cdot C_t \quad (3.6) \quad (\text{Himmelblau, 2000})$$

Donde:

C_t : conversión de la reacción.

η_C : moles del componente C.

η_A : moles del componente A.

$$\eta_{k,i} = \eta_{(k-k^*),i} - \eta_{i,rxn} \quad (3.7) \quad (\text{Himmelblau, 2000})$$

Donde:

$\eta_{k,i}$: moles de la especie i, en la corriente k.

$\eta_{i,rxn}$: moles de la especie i que reaccionaron.

k^* : Número de la corriente alimentada (adim).

El reactivo límite de la reacción de sulfonación corresponde al alquilbenceno lineal y las proporciones estequiométricas son iguales en los reactivos y en el producto sulfonado (ver reacción general ecuación 2.1); por tanto se dedujo la siguiente ecuación:

$$\eta_{LAB,rxn} = \eta_{SO_3,rxn} = \eta_{activo\ formado} \quad (3.8) \quad (\text{Groot, 1991})$$

Donde:

$\eta_{LAB,rxn}$: moles de LAB que reaccionaron (mol/h).

$\eta_{SO_3,rxn}$: moles de SO₃ que reaccionaron (mol/h).

$\eta_{activo\ formado}$: moles de materia activa formada (mol/h).

La corriente 9 que proviene del separador de gases y la corriente 10 que es del producto final, se calculó empleando la ecuación 3.7 (ver apéndice A).

3.1.2.2 Cálculo del balance de energía de la planta piloto de sulfonación.

Este cálculo se hizo partiendo de la aplicación de la primera ley de la termodinámica como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\Delta H + \Delta E_k + \Delta E_p = \pm Q \pm W \quad (3.9) \quad (\text{Smith y col, 1997})$$

Dónde:

Q: calor.

W: trabajo.

ΔH : delta de la entalpía.

ΔE_k : delta de la energía cinética.

ΔE_p : delta de la energía potencial.

En la ecuación 3.9 se consideró nulos los cambios de energía cinética y potencial, así como también el cambio asociado a la energía interna y despreciable las pérdidas de calor de dicho equipo hacia el medio (sistema adiabático), obteniéndose finalmente la ecuación mostrada a continuación.

$$H_e - H_s - S_R = 0 \quad \mathbf{3.10} \quad (\text{Himemblau, 2000})$$

Para el cálculo de energía de las corriente 1, 4 ,5 y 6 se determinó la temperatura media de dicha corriente utilizando la ecuacion 3.12 para posteriormente calcular el calor de las corrientes mencionadas anteriormente con la ecuacion (3.11):

$$Q = n \cdot \Delta H = n \cdot C_p \cdot \Delta T \quad \mathbf{(3.11)} \quad (\text{Smith y col, 1997})$$

Dónde:

Q: calor

n: número de moles

C_p: capacidad calorífica

ΔT : delta de la temperatura (°C)

$$\bar{T} = \frac{T_1 + T_2}{2} \quad \mathbf{(3.12)} \quad (\text{Incropera, 1999})$$

Dónde:

$\bar{T}$: temperatura media, (°C)

T_1 : temperatura en el punto 1, (°C).

T_2 : temperatura en el punto 2, (°C).

Para el cálculo de la corriente 2, se siguió el mismo procedimiento de la corriente 1, con la excepción de que para el aire se tomó como que está constituido de 21% de oxígeno y 79% nitrógeno.

Para determinar el calor generado en el reactor de película fina, se toman las mismas consideraciones anteriores con la diferencia de que el sistema en estudio no es adiabático, debido a que el objetivo principal es precisamente determinar el calor desprendido durante la reacción de sulfonación, para posteriormente calcular la cantidad de agua de enfriamiento

requerida por el sistema, para ello se determinó la entalpía de la reacción utilizando la siguiente ecuación:

$$S_R = \Delta H_{rxnA} \cdot m_A \quad (3.13) \quad (\text{Himmelblau, 2000})$$

S_R : Calor generado de reacción.

ΔH_{rxnA} : Calor de reacción del componente A.

n_A : moles de la sustancia A.

Luego se calculó las entalpías de entrada y de salida del reactor, es decir, corriente 4 y 8 usando la ecuación (3.11), para calcular seguidamente el calor desprendido del reactor utilizando la siguiente ecuación:

$$Q = \Delta H - S_R \quad (3.14) \quad (\text{Himmelblau, 2000})$$

Q : Calor

ΔH : Calor de reacción total.

S_R : Calor generado de reacción.

Una vez conocido el calor desprendido del reactor se procedió a calcular el flujo másico del agua de enfriamiento necesario para mantener una temperatura entre 40-50°C que es el rango teórico necesario para que ocurra una buena conversión. El flujo másico se calculó despejando de la ecuación (3.11) el flujo másico, luego se calculó el flujo molar utilizando la ecuación (3.1).

3.1.3 Determinación de los equipos necesarios para la planta piloto.

El manual estándar de proceso de la planta de sulfonación de Química Venoco C.A describe el proceso y los equipos involucrados en el mismo, de este se obtuvieron los equipos claves para llevar a cabo el proceso de sulfonación. Se estudió cada equipo y sus características, con el fin de diseñar una versión adaptada a la escala y a los recursos disponibles. Para ello se dividió en secciones la planta piloto como se muestra en la figura 3.1.

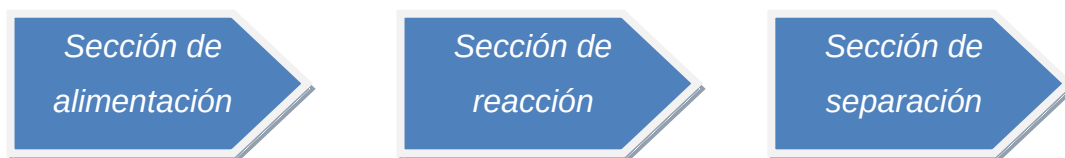


Figura 3.1: Secciones de la planta piloto de sulfonación.

Para la sección de alimentación se contemplan dos tanques y un surtidor de alimentación. Para la sección de reacción es necesario un reactor monotubular de película fina que esté recubierta con una chaqueta de enfriamiento para poder controlar la temperatura de reacción.

En la sección de separación es donde el trióxido de azufre que no reacciona es separado del producto final, para esto es necesario un equipo que permita dicha separación, también en esta sección se contempla el tanque de almacenamiento del producto final.

3.1.4 Estimación de dimensiones del reactor tubular de película fina.

De la longitud del reactor tubular existen diversos trabajos bibliográficos donde se observa el empleo de reactores de diferentes longitudes, Gutiérrez J. y Col (1990) utilizó tres reactores de película fina para el proceso de sulfonación de 40 cm, 97,3 cm y 200 cm, donde se determinó que con una longitud de 200 cm se obtenía la mayor materia activa del producto final. Por otro lado Dabil B. y colaboradores (1996) realizó un modelo matemático de reactores de película fina utilizando las mismas longitudes mencionadas anteriormente, llegando a la conclusión que la longitud óptima es de 97,3 cm. En estos trabajos de investigación trabajan con diámetros de $\frac{1}{2}$ a 1 pulgadas. Estos valores se tomaron en cuenta para determinar cuál es la longitud y diámetro más adecuados a las necesidades de la planta piloto de sulfonación.

3.2 Sistemas de calibración de todos los equipos involucrados en la planta piloto.

Las normas utilizadas en esta investigación son controladas y/o de suscripción, por lo que su divulgación explícita no están permitidas, sin embargo, se hará una breve explicación de los procedimientos descritos en las mismas.

3.2.1 *Comprobar la presencia de fugas en las conexiones de la planta piloto.*

En esta parte de la investigación una vez instalada la planta piloto de sulfonación, se realizaron pruebas en blanco, es decir, solo con el alquilbenceno lineal, para corroborar el correcto funcionamiento de los equipos, así como las fugas y medidas de control. Inicialmente se realizó la prueba con aire, presionando el sistema cuatro (4) veces más la presión de trabajo por un lapso de 24 horas, comprobando que se mantuviera la presión, lo cual garantizará que el sistema no presente fugas, posteriormente se probó con una mezcla de heptano/ etanol, ya que esta mezcla del solvente es la de lavado luego de cada corrida, luego con LAB para corroborar el correcto funcionamiento de los equipos, así como la presencia de fugas.

3.2.2 *Calibración de rotámetros.*

Para esta calibración se utilizó la norma ASTM D3195/D3195M -10, este método cubre la calibración de rotámetros de área variable usada para la determinación de volumen a condiciones de temperatura y presión ambiente.

La medición de los flujos en la planta piloto se utilizaron dos rotámetros uno líquido para medir el flujo de alquilbenceno lineal (LAB) que tiene un rango de medición de 2 a 10 gal/h y otro de gas para medir el flujo de SO₃/aire con un rango de 1000 a 10000 gal/h. En el caso del rotámetro para líquido inicialmente vienen calibrado de fábrica comúnmente para fluido como agua, por lo que se tuvo que calibrar con el fluido de trabajo de la planta piloto, es decir con LAB. En el caso del rotámetro de gas, este fue fabricado específicamente para trabajar con SO₃, está hecho con material resistente a gases ácidos, además de estar calibrado para trabajar con SO₃.

Para la calibración del rotámetro para líquidos se usó el procedimiento de la norma ASTM D3195/D3195M -10, el cual se describe a continuación, se conectó la salida de un recipiente con una capacidad 1L, a la entrada del rotámetro, este recipiente contenía alquilbenceno lineal, la salida del rotámetro fue descargada en un cilindro graduado de 100mL, se fijaron cuatro caudales, en cada caudal se midió el tiempo (por triplicado) necesario para que el líquido alcance un volumen determinado y así calcular el caudal real utilizando la siguiente ecuación:

$$q = \frac{v}{t} \quad (3.15) \text{ (Smith y col, 1997)}$$

q= Caudal

v= volumen

t= tiempo

3.2.3 Calibración de termómetros.

Se realizó la calibración de los termómetros bajo la aplicación de la normativa oficial establecida para la calibración de este tipo de equipo (norma Covenin 1899:1995 y guía técnica sobre trazabilidad e incertidumbre de la calibración de termómetros de líquido en vidrio en baños de líquido controlado térmicamente) y así definir parámetros de confiabilidad y repetibilidad de los mismos las misma se describen a continuación.

Para la calibración de los termómetros se utilizó la “guía técnica sobre trazabilidad e incertidumbre de la calibración de termómetros de líquido en vidrio en baños de líquido controlado térmicamente” del centro nacional de metrología. El método de calibración usado fue por comparación directa, es decir, el valor leído en el termómetro contra el patrón certificado, este patrón es un indicador de temperatura marca AZONIX, modelo A1011-xx-xx-RT41, con un rango de medición de 0 °C a 240°C y una apreciación de 0,001°C. Se utilizó un baño de glicerina termoregulado (Bloque de calentamiento) con una apreciación de 0,1°C.

Para el procesamiento de los resultados, se calculó usando la siguiente ecuación (norma Covenin 1899:1995):

$$LR= LI+C \quad (3.16)$$

$$EA= LI - LP \quad (3.17)$$

$$C=-EA \quad (3.18)$$

$$U= uc*k \quad (3.19)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (xi - xpromedio)^2}{n - 1}} \quad (3.20)$$

$$u_i = 1/\frac{1}{\sqrt{12}} * r_p \quad (3.21)$$

$$u_j = \frac{1}{\sqrt{12}} * r_i \quad (3.22)$$

$$uc = \sqrt{u_i^2 + u_j^2} \quad (3.23)$$

LR= lectura real.

LI=lectura del termómetro.

EA= error absoluto.

LP= lectura del patrón.

C= corrección.

u_i :incertidumbre asociada a la resolución del patrón.

u_j :incertidumbre asociada a la resolución del termómetro.

r_p : apreciación del patrón.

r_i : apreciación del termómetro.

U= incertidumbre expandida.

U_c = incertidumbre combinada.

K= factor de cobertura.

σ = desviación estándar.

X_i = lecturas del termómetro.

$\bar{X}_i$ = promedio de las lecturas del termómetro.

La diferencia entre la lectura inicial “LI” del termómetro y el valor patrón “LP”, el resultado “EA” se empleó en el cálculo de la corrección “C”, para obtener la lectura real “LR” del termómetro, con los errores parciales de las lecturas se calcularon la desviación estándar y con esta la incertidumbre (ver ecuaciones 3.16-3.23), los termómetro utilizados fueron termómetros de líquido (mercurio) en vidrio de inmersión total ASTM 54C, marca THERMCO, de rango 20 – 100,6 °C con una apreciación de 0,2°C.

Se utilizó la norma para la inspección y verificación de termómetros Covenin 1899:1995, la cual establece los parámetros de tolerancia aceptación de termómetros entre otras cosas para validar si los valores obtenidos de la calibración estaban dentro del rango permitido según la norma antes mencionada.

3.2.4 *Determinación del flujo mínimo de formación de la película fina en el reactor.*

Para determinar el flujo mínimo de alimentación de LAB, se procedió a utilizar el flujo máximo de alimentación, y así crear la película, se utilizó un LAB coloreado, con el fin de corroborar visualmente la formación de la misma, se fue disminuyendo el flujo de en cada división principal del rotámetro, se esperó la estabilización el sistema y se observó el espesor de la película formada, se continuo hasta observar la ruptura de la película.

3.3 Establecer las condiciones básicas de operación de la planta piloto para su adecuado funcionamiento.

Las normas ASTM y NVE utilizadas en esta investigación son controladas y/o de suscripción, por lo que su divulgación explícita no están permitidas, sin embargo, se hará una breve explicación de los procedimientos descritos en las mismas.

3.3.1 *Evaluación del LAB (Alquilbenceno Lineal).*

- Se utilizó la norma ASTM D 4337, este método cubre la determinación de la distribución del número de carbonos y el peso molecular del LAB, mediante una cromatografía de gases. Las condiciones y características necesarias para la cromatografía se puede observar en la tabla 3.1. Del cromatograma resultante se identifica cada número de carbono según su tiempo retención (es conocido el tiempo de retención de cada cadena de carbono), se toma el porcentaje de área bajo la curva de cada componente y se determina la distribución de carbonos, a su vez con este se calculó el peso molecular promedio utilizando la ecuación 3.3.
- Se utilizó la norma NVE 171-11, este método cubre la determinación del índice de bromo por titulación potenciométrica en alquilbencenos que son estables a temperatura ambiente y que tengan puntos finales de ebullición por debajo de 550 °C. Se pesó la muestra entre 0,5000 - 1,5000 g $\pm$ 0,0001, luego se disolvió en una mezcla de solventes y se tituló con una mezcla de bromuro/bromato utilizando un equipo de titulación automática Titrino Plus 848 de Metrohm. El índice de bromo se calcula a partir del volumen de solución titulante requerida para alcanzar un punto final estable

Tabla 3.1: Componentes y características necesarias para la cromatografías de gases.

Componentes	Características
Puerto de inyección de muestra	Con capacidad de calentar hasta 250°C y que tenga un divisor de flujo que permita dividir linealmente la muestra hasta una relación de 1000 a 1.
Horno	Capaz de programar temperaturas de 120 hasta 165°C a una velocidad de 1 ó 2°C/mín.
Detector de ionización de la llama	Capaz de operar a 300°C.
Columna	De acero inoxidable de 150 pie (45,7 m) por 0,01 plg (0,25 mm) de diámetro interno, columna capilar tubular, recubierta con fenil metilsilicona DC550 y otra columna que permita obtener la separación adecuada.
Inyectadora	De 10 µL de capacidad y con una aguja fija de 2 pulgadas (5.1 cm)
Gases	Nitrógeno UAP (Gas de arrastre). Hidrogeno de 99.996% molar de pureza. Aire comprimido.

Fuente: Norma ASTM 4337.

- Se utilizó la norma ASTM E 1064-12, este método cubre la determinación de agua en líquidos orgánicos en el rango de 0 a 2%, con reactivos Karl Fisher, utilizando un procedimiento de titulación coulombimétrico automatizado modelo 756 KF Coulometer de Metrohm, donde se inyecta la muestra previamente pesada en un rango de 0,1000 a 1,0000 g $\pm$ 0,0001. Este método está basado en la reacción Karl Fischer para determinación del agua, la reducción de yodo por dióxido de azufre en presencia de agua para formar trióxido de azufre y ácido iohidrico. El instrumento está diseñado para generar yodo coulombimétricamente para que reaccione estequiométricamente con el agua presente en la muestra. Los coulombs de electricidad requeridos para generar el reactivo

(yodo), son convertidos a microgramos de agua, los cuales son obtenidos directamente en la lectura digital.

- Se utilizó el método ASTM D 4052, este método cubre la determinación de la densidad, densidad relativa y gravedad API de destilados de petróleo y aceites viscosos que pueden manipularse de manera normal como líquidos a la temperatura de prueba, utilizando el equipo de inyección de muestra manual DMA 4500 M marca Anton- Paar. Este equipo es un analizador digital formado por un tubo de muestreo oscilante en forma de U y un sistema para excitación electrónica, conteo de frecuencia, y una pantalla. El cambio en la frecuencia de oscilación causado por el cambio de la masa en el tubo, es utilizado junto con los datos de calibración para determinar la densidad, la densidad relativa, o la gravedad API de la muestra. El analizador debe tener capacidad para medir exactamente la temperatura de la muestra durante la medición o debe controlar la temperatura de la muestra.

3.3.2 Evaluación del azufre a utilizar.

- Se utilizó el método NVE 540, este método cubre la determinación de la pureza tanto del azufre sólido por gravimetría, se pesa $1,0000 \text{ g} \pm 0,0001$ en un crisol y se calienta por 1 hora a 100°C en un estufa, se deja enfriar y se pesa el crisol nuevamente, la diferencia de peso es la humedad contenida en la muestra (ver ecuación 3.24). En otro crisol se pesa $20,0000 \text{ g} \pm 0,0001$ de muestra y se calienta a 800°C en una mufla por 30 min, se deja enfriar y se pesó nuevamente la diferencia de peso es la cenizas contenida en la muestra (ver ecuación 3.24), se introduce nuevamente en la mufla por 1 hora, se deja enfriar y se anota el peso, la diferencia con el peso inicial es el carbón contenido en la muestra (ver ecuación 3.24). Para determinar la pureza se usó la ecuación 3.25:

$$\%p/p \text{ X} = (\text{peso inicial} - \text{peso final}) / \text{peso inicial} \quad \textbf{(3.24) (NVE 540)}$$

$$\% \text{ pureza } p/p = 100 - (\% \text{ cenizas} - \% \text{ carbón} - \% \text{ humedad}) \quad \textbf{(3.25) (NVE 540)}$$

3.3.3 Determinación de las condiciones básicas de operación.

Las condiciones recomendadas para el proceso de sulfonación por la compañía BALLESTRA (Groot, 1991) son las siguientes:

- ❖ El porcentaje de SO_3 /aire debe ser de 5-7% molar, el aire debe estar previamente secado para evitar la formación de ácido sulfúrico/ óleum.

- ❖ La temperatura del SO_3 debe ser igual o superior a 50°C , esto para evitar condensación del mismo, además que la temperatura influye en la materia activa y del color del producto final.
- ❖ La temperatura del LAB no es particularmente sensible en el proceso, por lo que puede ser temperatura ambiente.
- ❖ La relación molar de LAB: SO_3 debe ser de 1,01-1,03: 1.
- ❖ La temperatura del agua de enfriamiento del rector debe estar entre $25 - 28^\circ\text{C}$.
- ❖ La temperatura de salida del ácido sulfónico debe estar entre $45 - 55^\circ\text{C}$.
- ❖ El porcentaje de agua debe ser de $0,5 - 1\%$, para la estabilización del ácido sulfónico.

Por otro lado, las condiciones de operación de la planta de sulfonación de Industrias Venoco, son muy similares a las mencionas anteriormente, sin embargo, tienen algunas variantes, ya que estas, están ajustadas a las especificaciones del alquilbenceno lineal que se alimenta al proceso, que es producido por esta misma empresa y así obtener un ácido fenil sulfónico de alta calidad. Las condiciones de la planta de sulfonación de Industrias Venoco se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 3.2: Condiciones de operación de la planta de sulfonación de Industrias Venoco.

Variables	Valor
Porcentaje SO_3 /aire (%)	6
Temperatura del SO_3 ($^\circ\text{C}$)	$50 - 70$
Temperatura del LAB ($^\circ\text{C}$)	$28 - 35$
Relación molar SO_3 /LAB	1,035
Temperatura del agua de enfriamiento ($^\circ\text{C}$)	28
Temperatura de salida del ácido sulfónico ($^\circ\text{C}$)	55
% de agua en la maduración	1

3.3.4 Evaluación del producto sulfonado.

- Se utilizó el método NVE 560-09a, este método cubre la determinación de materia activa en ácidos alquilbenceno sulfónico por titulación directa con Hyamina. La prueba de este método es una simple medida para la determinación cuantitativa de material aniónico, donde se pesa entre 1,0000 – 1,5000 g $\pm$ 0,0001 de muestra y se diluye en 1 L de agua bidestilada, se toma una alícuota de 10 mL de esta solución y se le agrega 20 mL de solución indicadora ácida y 15 mL de cloroformo, se titula hasta pasar de un color rojo a morado, se calcula el porcentaje de materia activa de la siguiente forma:

$$\text{Materia activa (\%)} = (B * N * PM * 10) / W \quad (3.26) \text{ (NVE 560-09a)}$$

Donde:

B: Volumen de Hyamina, mL.

N: Normalidad de la Hyamina.

PM: Peso molecular del ácido sulfónico.

W: masa de la muestra, g.

- Se utilizó el método NVE 565-09a, este método de ensayo describe un procedimiento para obtener el contenido de material no sulfonable por determinación gravimétrica en ácido alquilbenceno sulfónico. Se pesa 5,0000 g $\pm$ 0,0001 de muestra y disolverlo en 80 mL de agua bidestilada, se le agregan 3 gotas de indicador y neutralizar con 5 ml de hidróxido de sodio al 20%, se adiciona 80 mL de etanol y se realizan cinco extracciones en un embudo de separación con éter de petróleo, la fase orgánica es añadida en un fiola de 500 mL previamente pesada y se evapora el solvente, posteriormente se pesa y se calcula el material no sulfonable de la siguiente manera:

$$p/p \text{ X (\%)} = R * 100 / W \quad (3.27) \text{ (NVE 565-09a)}$$

Donde:

R: peso del residuo de la fiola (peso final – peso inicial)

W: peso de la muestra tomada para analizar.

- Se utilizó el método NVE 550-09 (Color de ácidos sulfónico, Grados KLETT) este método de ensayo describe un procedimiento para la determinación del color en ácidos sulfónicos y es aplicable a todo agente surfactante. Consiste en preparar una solución con $5,0000 \text{ g} \pm 0,0001$ de muestra y llevar a $100,00 \text{ g} \pm 0,01$ con etanol, con esta solución se llena la celda de cuarzo de 4 cm de espesor y se introduce en el colorímetro Klett-Summerson provisto con un filtro N° 42, previamente calibrado con el alcohol usado en la solución, siguiendo las instrucciones del fabricante. Finalmente se lee el valor del color en la escala del instrumento.
- Se utilizó el método NVE 500-13 (Análisis del ácido sulfónico por titulación potenciométrica) este método de ensayo describe el procedimiento que permite obtener por titulación potenciométrica automática los datos analíticos de valor de acidez (VA, mg KOH/gr muestra) y $\% \text{H}_2\text{SO}_4$. Se pesa $5,0000 \text{ g} \pm 0,0001$ de muestra y se diluye con 50 mL de alcohol isopropílico, el titulador potenciométrico realiza la neutralización con ciclohexilamina y detecta dos puntos de inflexión, los cuales corresponden a la neutralización de un ácido fuerte (el ácido orgánico más el primer protón del ácido sulfúrico), y un ácido débil (el segundo protón del ácido sulfúrico). El instrumento computa e imprime los resultados.

3.3.5 Determinación de la proporción de flujo de SO_3 /LAB, dilución del SO_3 y temperatura de salida del reactor.

Partiendo de las condiciones básicas de operación se realizaron pruebas experimentales variando en un rango definido cada una de las variables (ver tabla 3.3), de una a la vez, esto por duplicado, y posteriormente se analizó la muestra, con el fin de determinar la influencia de cada una de las mismas sobre el producto final y conocer el valor donde se observa que el rendimiento y características del producto son las más apropiadas (ver tabla 3.4).

3.4 Pruebas experimentales para verificar el funcionamiento de la planta piloto.

En el apartado anterior se partió de las condiciones básicas de operación recomendadas por planta para realizar pruebas experimentales, con el fin determinar las condiciones de flujo de tritóxido de azufre – alquilbenceno lineal, dilución del tritóxido de azufre y temperatura de salida del reactor más adecuadas para sulfonación del producto. En este

apartado se buscó verificar que con dichas condiciones en sinergia se obtendría un mejor funcionamiento de la planta piloto y por consiguiente un ácido sulfónico de alta calidad.

Tabla 3.3. Rango de evaluación de cada una de las variables a determinar.

Variable	Rango
Flujo de SO_3 / LAB	0,286 – 1,632
Dilución del SO_3 (%)	3 – 6
Temperatura de salida del reactor ($^{\circ}\text{C}$)	30 – 50

Tabla 3.4. Especificaciones del ácido sulfónico de alquilbenceno lineal.

Método de análisis	Valor mínimo	Valor máximo
% Materia activa (NVE 560)	95	-----
Valor ácido (mg KOH/g muestra) (NVE 500)	178	250
% H_2SO_4 (NVE 500)	1,8	3
% Aceite Libre (NVE 565)	-----	2
Color Klett (NVE 550)	-----	45

3.4.1 Realización de las corridas con LAB bajo las condiciones apropiadas de operación.

Se realizaron tres (3) corridas con LAB con las condiciones más adecuadas determinadas en el apartado anterior, luego se analizó el producto final para evaluar el rendimiento y las características del mismo, estas se compararon con las especificaciones requeridas del ácido sulfónico de alquilbenceno lineal.

3.5 Evaluar los costos asociados a la operación de la planta piloto.

La planta piloto de sulfonación fue diseñada con el propósito de mejorar las condiciones de operación de la planta de sulfonación de Química Venoco C.A, con lo cual se mejoraría la calidad del ácido fenilsulfónico (LABSA). Debido a que el producto sulfonado (LABSA) producido en la planta piloto, no está destinado a la venta, se tomó como técnica de evaluación la relación beneficio costo, el cual clasifica cuales elementos serán beneficiosos, es decir, son ventajas o ahorros que se traducen en dinero, mientras que los costos serán gastos de operación, mantenimiento, entre otros, con el fin de evaluar la rentabilidad (Pereira, 1996). Para esta investigación se determinó los beneficios que representa la implementación y funcionamiento de la planta piloto para mejorar las condiciones de operación de la planta de sulfonación de Química Venoco C.A, con los costos asociados a que en dicha planta se realizará estas mismas operaciones.

Para determinar los costos de la planta piloto de sulfonación, se utilizó el método de análisis convencional de costos (Pereira, 1996), que incluye el costo capital que guarda relación directa con la inversión, más los costos de operación, tal como los costos variables. Estos pueden agruparse en las siguientes categorías:

✓ *Costos fijos:*

- Desembolso de capital: edificios, equipos, conexiones con las empresas de servicios públicos, instalación de equipos, ingeniería de proyectos.
- Gastos / ingresos por operación y mantenimiento: mano de obra, disposición de desechos, empresas de servicios públicos: energía, agua, drenaje, valor material.

✓ *Costos variables:* son aquellos que suelen asignarse a los gastos generales en vez de asignarse directamente, o bien se omiten por completo del análisis de financiamiento del proyecto.

✓ *Inversión inicial:* Son los recursos necesarios para la etapa de diseño, instalación y montaje de la planta piloto de sulfonación. Esta comprende todos los activos fijos (costos fijos, mencionados anteriormente) y activos nominales (asistencia técnica gastos preoperacionales de instalación y puesta en marcha, etc.) necesarios para iniciar las operaciones.

- ✓ Los beneficios son aquellos costos relacionados con la operación, mantenimiento e insumos (agua, electricidad, vapor, etc.) utilizados en las pruebas para mejorar las condiciones de operación en la planta de sulfonación de Química Venoco C.A, sino se contara con la planta piloto de sulfonación, es decir, los costos por pérdidas de materia prima, rechazo de productos por mala calidad, tiempo perdido de producción, mano de obra directa, parada de planta, etc. Estos costos se calcularon para un ciclo de prueba, el cual está constituido de:

1. **Operación de la planta:** En este primer paso se determina la cantidad de materias primas utilizadas en función del tiempo de la prueba y se realiza el ajuste de las condiciones de operación, con el fin de evaluar la influencia de estas condiciones en el producto, para esto se espera un tiempo mínimo de 3 horas para que se estabilice el sistemas, para luego hacer la toma de muestra para ser analizadas.
2. **Mantenimiento:** Debido a los ajustes de las condiciones de operación, los equipos que componen la planta de sulfonación, específicamente el reactor multitubular es muy sensible a los cambios operacionales, con lo cual requiere de una limpieza y calibración, generando una parada de planta.

Una vez culminado el mantenimiento, el cual tiene una duración de 4 horas, se inicia nuevamente las operaciones de planta para seguir realizando las mejoras de las condiciones de operación.

Se calculó la relación beneficio costo utilizando la siguiente ecuación:

$$\text{Relación B/C} = \text{beneficios} / \text{costos} \quad (3.28) \quad (\text{Pereira, 1996})$$

El criterio de selección que se utilizó para determinar si es o no rentable la planta piloto de sulfonación, se muestra en la tabla 3.5.

Tabla 3.5. Criterio de selección de la relación Beneficio costo (relación B/C).

Criterio	Respuesta
$B / C > 1$	Se acepta
$B / C = 1$	Es indiferente
$B / C < 1$	Se rechaza

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIONES.

En el presente capítulo se mostrarán los resultados obtenidos en cada uno de los objetivos propuestos para el desarrollo de esta investigación; concernientes al diseño de las diferentes partes de la planta piloto, así como la calibración de los equipos, las condiciones básicas de operación y los resultados de las pruebas experimentales variando las condiciones de operación claves en el proceso.

4.1 Diseño de los diferentes equipos, accesorios y sistemas involucrados en la construcción de la planta piloto de sulfonación.

En esta sección se estimó la capacidad de operación de la planta piloto de sulfonación de acuerdo a los requerimientos establecidos, además del desarrollo del balance de masa tomando en consideración las etapas involucradas en el proceso de sulfonación, igualmente se estimaron las dimensiones de los equipos necesarios para la planta piloto de sulfonación.

4.1.1 Estimación de la capacidad de operación de la planta piloto.

El resultado del análisis del espacio disponible en planta para la construcción de la planta piloto se puede apreciar en la tabla 4.1, cabe destacar que por razones de confidencialidad no se dispone de un plano de distribución del sitio disponible. La planta piloto por razones de seguridad se aisló dentro de una cabina de 1,30 m de ancho, 0,70 m de largo y 2,80 m de alto, estas medidas se tomaron para maximizar el espacio físico disponible en la planta de sulfonación de Química Venoco C.A. Por otro lado el diseño de la planta piloto tuvo que ajustar a las dimensiones antes mencionadas.

En función de este análisis y de las necesidades requeridas del producto sulfonado (ver tabla 3.4) para su evaluación de calidad y para las pruebas en las formulaciones en la cartera de productos de Industrias Venoco C.A, se decidió que la capacidad de producción en un proceso continuo de la planta piloto de sulfonación sería de 20 Kg/h de ácido sulfónico de alquilbenceno lineal (LABSA, de sus siglas en ingles).

Tabla 4.1. Dimensiones obtenidas del análisis del espacio disponible

Ancho (m)	Largo (m)	Alto (m)
2	1,5	3,5

4.1.2 Determinación del balance de masa y de energía de la planta piloto.

El balance de masa y de energía está calculado para la producción de 20 Kg/h de ácido fenil sulfónico (LABSA), este cálculo se puede apreciar en el apéndice A.

Se calculó cada una de las corrientes mostradas en la figura 4.1, estas están calculadas en función de las condiciones recomendadas por el manual estándares de proceso de la planta de sulfonación de Química Venoco C.A (ver tabla 3.1).

La corriente 1 es la corriente de alimentación de LAB que se muestra la tabla 4.2. La corrientes 4, 5 y 6 son iguales a la corriente 1, debido a que estas forman parte del sistema de recirculación del LAB (ver figura 4.1).

La alimentación de trióxido de azufre al sistema está representada por la corriente 2, esta corriente proviene directamente de planta y viene diluida con aire seco de proceso, para dar una concentración final de trióxido de azufre del 6%, en la tabla 4.3 se puede apreciar los resultados.

Las corriente 1 y 2 fueron calculadas a partir de la relación molar teórica de trióxido de azufre sobre alquilbenceno lineal para el proceso de sulfonación

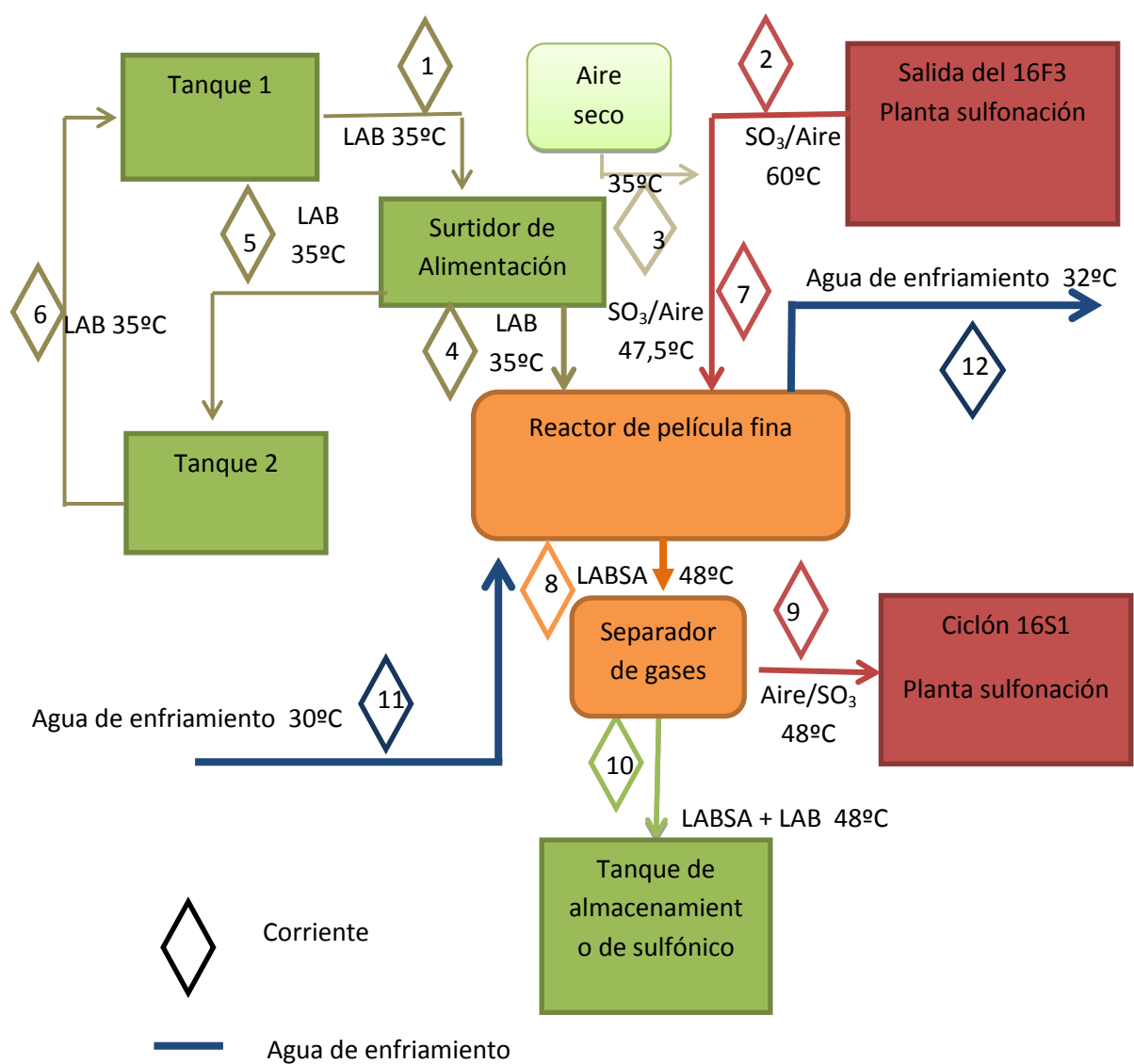


Figura 4.1. Diagrama de flujo del proceso de sulfonación en la planta piloto.

Tabla 4.2: Caracterización de la corriente de LAB (corriente 1) alimentada a la planta piloto.

Composición	Flujos			Composición	
	<i>Molar (mol/h)</i>	<i>Másico (g/h)</i>	<i>Volumétrico (gal/h)</i>	<i>Molar</i>	<i>Másica</i>
<i>Alquilbenceno lineal (LAB240 ES)</i>	62,5	15.000	4,6	1	1

Tabla 4.3: Caracterización de la corriente de SO₃/Aire (corriente 2) alimentada a la planta piloto.

Composición	Flujos			Composición	
	<i>Molar (mol/h)</i>	<i>Másico (g/h)</i>	<i>Volumétrico (L/h)</i>	<i>Molar</i>	<i>Másica</i>
Total SO₃/aire	1.078,13	34.538,81	29.474,09	1	1
SO₃	64,69	5.179,72	1.459,62	0,06	0,15
Aire	1.013,44	29.359,28	25.201,10	0,94	0,85

La corriente 3, corresponde al aire seco para la dilución de trióxido de azufre, esta dilución va en un rango de 3 a 6 %, en la tabla 4.4 se muestra caracterización de esta corriente.

La corriente 7 es producto de la unión de la corriente 2 y 3, por lo tanto depende del valor de dilución a la cual se esté trabajando en cada corrida en la planta piloto. En la tabla 4.5 se muestra la caracterización de esta corriente.

Tabla 4.4: Caracterización de la corriente de Aire (corriente 3) alimentada a la planta piloto.

% de aire dilución	Composición	Flujos			Composición	
		<i>Molar</i> (mol/h)	<i>Másico</i> (g/h)	<i>Volumétrico</i> (L/h)	<i>Molar</i>	<i>Másica</i>
95	Aire de dilución	215,63	6.246,66	5.361,94	1	1
	Oxígeno	45,28	1.448,95	10.093,54	0,21	0,53
	Nitrógeno	170,34	4.771,91	4.167,60	0,79	0,46
96	Aire de dilución	539,06	15.615,64	13.404,84	1	1
	Oxígeno	113,20	3.622,36	2.733,86	0,21	0,53
	Nitrógeno	425,86	11.929,77	10419,01	0,79	0,46
97	Aire de dilución	1078,13	31.233,28	26.809,68	1	1
	Oxígeno	226,41	7.244,73	5.467,72	0,21	0,53
	Nitrógeno	851,72	23.859,54	20838,02	0,79	0,46

La corriente 8, corresponde con la corriente de salida del reactor, esta corriente depende del rendimiento de la reacción en el proceso de sulfonación, el cual teóricamente es 96,2% de conversión, en función de este dato se calculó esta corriente (ver tabla 4.6).

La corriente 9, proviene del separador de gases, donde el trióxido de azufre y aire que no reaccionó es separado del producto final. En la tabla 4.7 se muestra la caracterización de esta corriente.

La corriente 10 está constituida por el producto final y el alquilbenceno lineal que no reaccionó. En la tabla 4.8 se muestra la caracterización de esta corriente.

Tabla 4.5: Caracterización de la corriente de SO₃/Aire (corriente 7) alimentada a la planta piloto.

% de SO ₃ en el aire	Composición	Flujos			Composición	
		Molar (mol/h)	Másico (g/h)	Volumétrico (L/h)	Molar	Másica
94/6	Total SO ₃ /aire	1.078,16	34.538,81	29.434,09	1	1
	SO ₃	64,69	5.179,72	1.801,40	0,06	0,15
	Aire	1.013,44	29.359,28	26.935,12	0,94	0,85
95/5	Total SO ₃ /aire	1.293,75	41.446,58	34.041,85	1	1
	SO ₃	64,69	5.179,72	1.738,83	0,05	0,13
	Aire	1.229,06	35.605,94	31.579,55	0,95	0,87
96/4	Total SO ₃ /aire	1.617,19	51.808,22	42.552,31	1	1
	SO ₃	64,69	5.179,53	1.738,83	0,04	0,10
	Aire	1.552,50	44.975,93	39.889,96	0,96	0,90
97/3	Total SO ₃ /aire	2.156,25	69.077,63	56.736,41	1	1
	SO ₃	64,69	5.179,53	1.738,83	0,03	0,08
	Aire	2.091,56	60.579,57	53.740,63	0,97	0,92

Tabla 4.6: Caracterización de la corriente de salida del reactor (corriente 8) de la planta piloto.

Composición	Flujos			Composición	
	Molar (mol/h)	Másico (g/h)	Volumétrico (L/h)	Molar	Másica
Total	1.080,50	49.534,60	26.073,96	1	1
SO₃	4,57	365,6	53,68	0,004	0,002
Aire	1.013,44	29.350,28	26.073,96	0,936	0,99
LABSA	60,12	19.242,61	17,76	0,057	0,0007
LAB 240	2,38	568,80	0,66	0,002	0,0073

Tabla 4.7: Caracterización de la corriente a la salida del separador de gases (corriente 9) de la planta piloto.

Composición	Flujos			Composición	
	<i>Molar (mol/h)</i>	<i>Másico (g/h)</i>	<i>Volumétrico (L/h)</i>	<i>Molar</i>	<i>Másica</i>
Total SO₃/aire	1.078,13	34.538,81	28.412,44	1	1
SO₃	4,57	365,6	53,68	0,004	0,01
Aire	1.013,44	29.350,28	26.073,96	0,996	0,99

En este balance de masa se determinó que para la producción de 20 Kg/h de LABSA se necesitan 15 Kg/h de LAB y 34,53 Kg/h de SO₃/aire, es decir, 5,79 Kg/h de SO₃.

Tabla 4.8: Caracterización de la corriente a la salida del separador de gases (corriente 10) de la planta piloto.

Composición	Flujos			Composición	
	<i>Molar (mol/h)</i>	<i>Másico (g/h)</i>	<i>Volumétrico (L/h)</i>	<i>Molar</i>	<i>Másica</i>
Total	62,50	19.811,41	18,42	1	1
LABSA	60,12	19.242,61	17,76	0,96	0,96
LAB 240	2,38	570,00	0,66	0,04	0,04

Luego que se calculó el balance de masa se calculó el balance de energía, como se muestra a continuación:

Tabla 4.9: Entalpía de la alimentación del LAB.

Composición	Entalpía (Kj/h)				
	<i>Oxigeno</i>	<i>Nitrógeno</i>	<i>Trióxido de azufre</i>	<i>LABSA</i>	<i>LAB</i>
Corriente 1	-----	-----	-----	-----	262,50
Total	262,50				

Tabla 4.10: Entalpía de la alimentación del SO₃/aire.

Composición	Entalpía (Kj/h)		
	<i>Oxigeno</i>	<i>Nitrógeno</i>	<i>Trióxido de azufre</i>
Corriente 2	183,26	629,08	101,49
Total	913,82		

Tabla 4.11: Entalpía de salida del reactor (R1).

Composición	Entalpía (Kj/h)				
	<i>Oxigeno</i>	<i>Nitrógeno</i>	<i>Trióxido de azufre</i>	<i>LABSA</i>	<i>LAB</i>
Corriente 8 (R1)	154,47	530,26	7,32	2,21	22,94
Total	717,14				

Las corrientes 1, 4, 5 y 6 que corresponden a la alimentación de LAB se encuentran a temperatura ambiente, mientras que la corriente 2 tiene una temperatura de 60°C y la corriente 8 sale a una temperatura de 48 °C, estos valores de temperaturas son tomados de los datos históricos de la planta de sulfonación de Química Venoco C.A. El proceso de sulfonación en la planta piloto genera en el reactor un calor de -10.659,50 Kj/h, requiriendo 1.307,90 Kg/h de agua para retirar el mismo (ver tabla 4.12).

Tabla 4.12: Flujo másico y molar del agua de enfriamiento que circula por la chaqueta de enfriamiento del reactor.

Composición	Flujos			Composición	
	<i>Molar (mol/h)</i>	<i>Másico (g/h)</i>	<i>Volumétrico (L/h)</i>	<i>Molar</i>	<i>Másica</i>
Agua de enfriamiento	72.596,41	1.307,90x10 ³	1.301,90	1	1

4.1.3 Diseño de los equipos, y accesorios necesarios para la planta piloto de sulfonación.

Por la naturaleza del agente sulfonante empleado, el material de fabricación debe ser altamente resistente a la corrosión: hierro fundido, acero inoxidable, vidrio Pyrex, etc. De igual forma, el material de construcción de la planta piloto debe estar en la capacidad de resistir incrementos moderados de temperatura (entre un rango de 30 °C a 100 °C). En este caso se seleccionó construir todos los equipos de la planta piloto en Vidrio Pyrex con un espesor de 3,73 mm, ya que este material resiste hasta 550 °C sin deformarse y una presión máxima de 100 psi (hoja de datos del fabricante), además de contar con la disponibilidad del mismo. La presión no pesó demasiado en la selección del material, pero se tuvo en cuenta, por cuestiones de seguridad. Por esta razón la planta piloto está dentro de una cabina (como se mencionó en el punto 4.1.1) equipada con un extractor de gases.

En la figura 4.1 se puede observar los equipos más importantes necesarios para la construcción de la planta piloto, exceptuando la corriente 3 de aire seco, el cual es una modificación del proceso de operación de la planta de sulfonación Química Venoco C.A., ya que esta, opera manteniendo un valor de aire de dilución constante, mientras que en la planta piloto se puede variar este valor de acuerdo a las características del alquilbenceno lineal que se va a sulfonar.

4.1.3.1 Dimensionamiento del reactor monotubular de película fina.

Una de las variables con gran influencia sobre la conversión y las propiedades del producto son la longitud y el diámetro del reactor, de aquí la importancia que tiene el dimensionamiento de la geometría del reactor monotubular de película fina de la planta piloto.

El proceso de sulfonación se da mediante una reacción exotérmica (ver ecuación 2.1 y ecuación 2.2) que envuelve una transición de fase física y una modificación de la viscosidad que es proporcional al grado de conversión.

Como se mencionó en el capítulo 2, el reactor de sulfonación ideal debe ser capaz de dar el mejor y más rápido contacto posible entre las dos corrientes de alimentación, mientras que

proporciona el más preciso control químico y físico que tiene lugar en la interface gas-liquido, estas ventajas las ofrece un reactor de película fina.

El reactor de la planta de sulfonación de Química Venoco está constituido de 76 tubos que componen al reactor multitubular de película fina, mientras que el reactor de la planta piloto solo está constituido de un solo tubo, es decir, un reactor monotubular, con el cual se buscó simular las condiciones experimentadas de cada uno de los tubos que componen el reactor multitubular.

4.1.3.2 Longitud del reactor y diámetro interno.

La longitud y diámetro del reactor de película fina, son características de gran importancia para que se lleve a cabo el proceso de sulfonación, ya que de esta depende el control físico y químico de la interfase como se mencionó anteriormente. En la tabla 4.13 se muestran las capacidades de las mismas.

Tabla 4.13: Capacidades de los equipos diseñados para la planta piloto.

Equipos		Capacidades
Reactor	<i>Longitud (cm)</i>	100
	<i>Diámetro interno (pulgadas)</i>	1
	<i>Diámetro externo (pulgadas)</i>	2
Surtidor de alimentación	<i>Surtido principal (L)</i>	1
	<i>Surtidor secundario (L)</i>	0,25
Tanques de alimentación	<i>Tanque 1 (L)</i>	40
	<i>Tanque 2 (L)</i>	30
Tanque de almacenamiento	<i>Volumen (L)</i>	30

La longitud del reactor se incrementó en un 11%, un poco más de lo que recomienda la bibliografía, esto con el fin de tener un mejor control de la reacción de sulfonación, es conocido que el porcentaje de materia activa se incrementa con la longitud del reactor (Torres J. y Col, 2007), además que la mayor parte de la conversión tiene lugar al principio del reactor, es decir, a los 25 cm ya se ha obtenido el 50% de la conversión y partir de los 45 cm corresponde a la etapa controlante de la reacción (Gutiérrez J. y Col, 1990), por ende se incrementó la longitud

para tener un mejor control de la reacción de sulfonación. Se considera la longitud del reactor despreciando las distancias del cabezal de entrada y los accesorios en la salida del reactor de película fina.

El reactor monotubular de película fina fue diseñado con dos entradas una para el reactante líquido (LAB) y otra para gas por la parte superior (SO_3 /aire), una salida del producto sulfonado y gas residual por su parte inferior. Dispone de una camisa exterior de refrigeración para retirar el calor generado por la reacción de sulfonación (ver figura 4.2). El fluido de refrigeración utilizado fue agua, la cual es suministrada de uno de los sistemas de refrigeración de la planta de sulfonación, esta tiene una temperatura de 30°C y se dispone de un caudal máximo de 50 L/h.

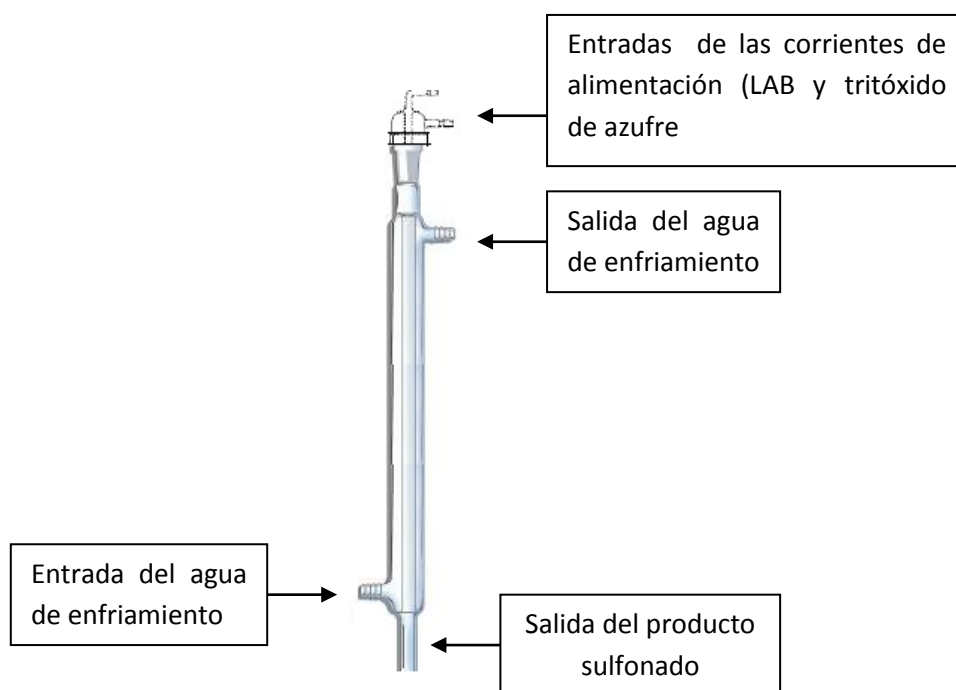


Figura 4.2: Reactor monotubular de película fina de la planta piloto de sulfonación.

El reactor multitubular de la planta de sulfonación de Química Venoco está constituido de tubos que tiene un diámetro aproximado de 1", por lo que se seleccionó este valor de diámetro interno para la planta piloto, buscando simular e igualar la condiciones experimentadas en cada tubo que constituyen al reactor de la planta de sulfonación de Química Venoco. Además en otras plantas pilotos reportadas en la bibliografía usan un rango de diámetro interno de $\frac{1}{2}$ a 1 pulgadas, por lo que se está dentro del rango recomendado.

4.1.3.3 Surtidor de alimentación.

Este surtidor está constituido de dos cilindros, uno principal con una capacidad y otro secundario, de volúmenes diferentes (ver tabla 4.13 y 4.14), unidos entre sí con una tubería que demarca el nivel de rebose del cilindro principal, este nivel se determinó calculando la altura requerida entre la salida del rotámetro de líquido y el nivel del líquido en el cilindro principal. El cilindro secundario tiene salida al tanque 2 de LAB (ver figura 4.3)

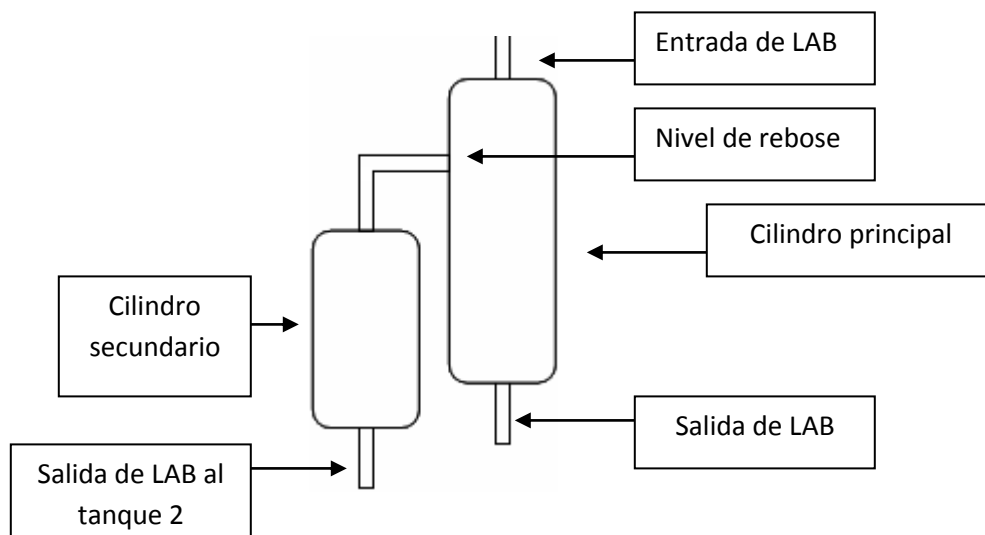


Figura 4.3: Diseño del surtidor de alimentación.

Este equipo se diseñó con el fin de mantener el nivel adecuado de líquido (LAB) que permita una presión suficiente y constante del líquido, ya que este va a fluir por efecto de la presión atmosférica, no se emplea ningún tipo de bomba para la alimentación líquido.

4.1.3.4 Otros equipos.

- *Separador de gases:* este equipo es una modificación de un adaptador de Claisen estándar, se le modificaron los diámetros con el fin de poder acoplarse al reactor, además de adicionarle una toma para introducir un termómetro (ver figura 4.4). Este equipo tiene como función principal separar la mezcla gaseosa que acompaña a la corriente líquida que sale del reactor. Las dimensiones del mismo se pueden apreciar en la ver tabla 4.14.

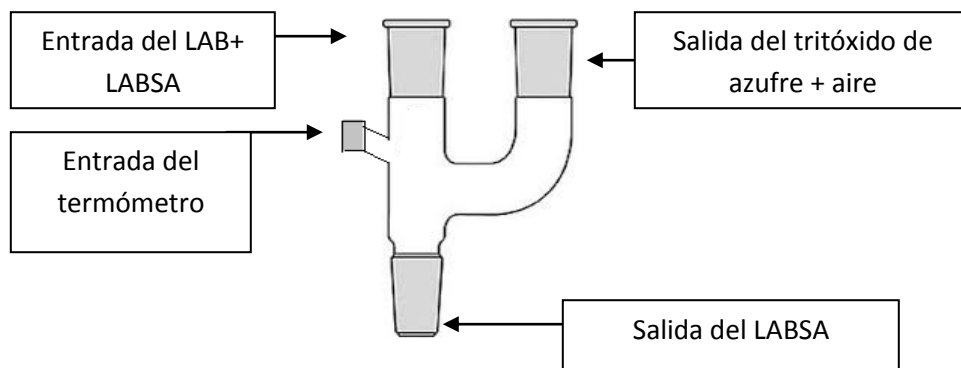


Figura 4.4: Diseño del separador de gases.

- *Tanques de alimentación y almacenamiento:* para el caso de los tanques de alimentación tienen una capacidad en conjunto de 70 L (ver tabla 4.13 y 4.14) con lo cual es suficiente para trabajar continuamente por 4 horas antes de transferir nuevamente materia prima al tanque 2 sin necesidad de interrumpir el proceso. El tanque de almacenamiento tiene una capacidad de 30 L, este tanque realmente va almacenar el producto sulfonado (LABSA) durante 1 hora, que es cuando se tiene cantidad suficiente para posteriormente drenarlo para pasar al proceso de maduración, se puede apreciar el diseño de los tanques en la figura 4.5.

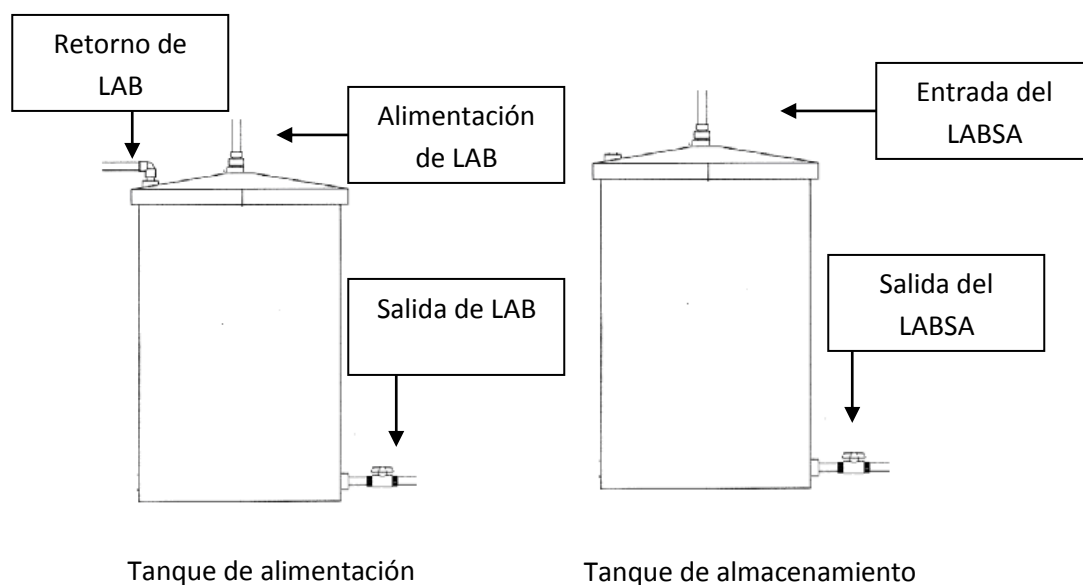


Figura 4.5: Diseño del tanques de alimentación y almacenamiento.

4.2 Elaboración de los sistemas de calibración de todos los equipos involucrados en la planta piloto.

En esta sección se realizaron pruebas para comprobar la presencia de fugas en la planta piloto de sulfonación y se aplicaron las normativas oficiales para la calibración de los equipos y así definir los parámetros de confiabilidad y repetibilidad de los equipos a utilizar en la planta piloto de sulfonación.

4.2.1 Comprobar la presencia de fugas en las conexiones de la planta piloto.

Las conexiones entre equipo y equipo en la planta piloto son variadas, unas son mangueras de plástico de alta presión y otras son tuberías de vidrio y tuberías de acero. En las pruebas de fugas, las diferentes conexiones de la planta piloto soportaron la presión ejercida (24 psi) durante 24 horas, es decir, todas las conexiones están ajustadas correctamente.

Tabla 4.14: Dimensiones de los equipos diseñados para la planta piloto.

Equipo	Ancho	Altura (cm)	Diámetro (cm)	Ángulo (°)
Surtidor de alimentación principal	N/A	17	4,3	N/A
Surtidor de alimentación secundario	N/A	4	5	N/A
Separador de gases	Boca esmerilada 24/29	15	N/A	N/A
Tanques de alimentación 1	N/A	30	20,6	90
Tanques de alimentación 2	N/A	22,5	20,6	90
Tanque de almacenamiento	N/A	22,5	20,6	90

4.2.2 Calibración de rotámetros.

Para tener medidas confiables de los rotámetros utilizados, todos los caudales calculados y los caudales medidos, se graficaron y se agregó una línea de tendencia (ver figura 4.6), se puede apreciar la linealidad que presentan los resultados de la calibración, con un coeficiente de determinación R^2 de 0,9998. Cabe destacar que la discrepancia entre el caudal medido con el caudal calculado se debe a la diferencia de densidades que existe entre el fluido utilizado respecto al fluido con el cual fue calibrado en fabrica (agua). Los resultados de la calibración se pueden apreciar en la tabla C.1 apéndice.

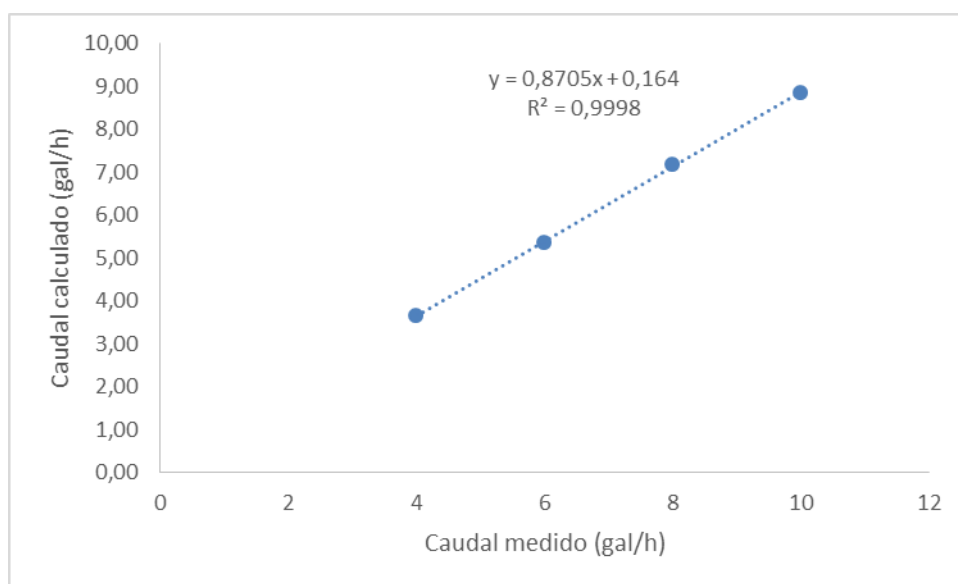


Figura 4.6: Curva de calibración del rotámetro para líquidos 25°C a 760 mmHg.

4.2.3 Calibración de termómetros.

En la tabla 4.15 se muestra los resultados obtenidos de la calibración de los termómetros, se pueden observar que existen correcciones negativas y positivas, esto se debe a la desviación de la lectura de los termómetro con respecto al patrón, es decir que hay lecturas en los termómetros por debajo o por arriba de la temperatura censada con respecto a la del patrón de calibración. Los valores obtenidos están dentro de las tolerancias establecidos para su aceptación por la norma Covenin 1899:1995 (ver apéndice D, tabla D.1), ya que el error total de cada lectura es menor al error máximo permitido según la norma antes mencionada, por lo que las lecturas obtenidas del mismo son confiables.

Tabla 4.15: Calibración de termómetros ASTM 54C.

Verificación			Incertidumbre U (+/-)	Error Total EA+U	Error máximo permitido (+/-)	Corrección °C
LP °C	LI (promedio) °C	EA (promedio) °C				
40	39,952	0,048	0,1291	0,1771	0,2	-0,098
60	59,962	0,038	0,1291	0,1671	0,3	-0,138
80	80,086	0,086	0,1291	0,2151	0,3	0,086
100	99,871	0,129	0,1291	0,2581	0,3	-0,129

4.2.4 Determinación del flujo mínimo de formación de la película fina en el reactor.

Los diferentes procesos de sulfonación varían esencialmente en la forma de contactar el gas (tríóxido de azufre/aire) con el hidrocarburo líquido, en el mezclado, en la remoción del calor de reacción, y en la protección de los productos para evitar la decoloración o descomposición (Groot, 1991).

En el proceso de sulfonación de la planta piloto se realiza mediante un reactor monotubular que opera a la vez en cascada y en paralelo, es decir, usa un contacto a co-corriente entre la película líquida descendente delgada circunscribiendo completamente la pared del conducto y el SO_3 /aire fluye en régimen turbulento a gran velocidad en el centro del conducto, con un sistema de enfriamiento que va retirando el calor generado, producto de la reacción de sulfonación. Este sistema previene la sobresulfonación, de aquí la importancia de la formación y permanencia de la película a lo largo del reactor monotubular.

De lo explicado anteriormente se destaca la importancia de la mantener la película fina, por lo que se determinó el flujo mínimo de alimentación de LAB necesario para que se forme la película en el reactor, para ello se procedió a utilizar el flujo máximo de alimentación, esto con el fin de crear la película, se utilizó un LAB coloreado, con el fin de corroborar visualmente la formación de la misma, de aquí la ventaja de tener un reactor de vidrio, se fue disminuyendo el flujo en cada división principal del rotámetro, se esperó que se estabilizara el sistema y se observó el espesor de la película formada. Esto se realizó hasta llegar a un flujo de 0,1 gal/h

que fue donde ocurrió la ruptura de la película, este valor es el flujo mínimo de operación de la planta piloto de sulfonación. Por otra, parte la formación de esta película ayudó a corroborar la perfecta alineación del reactor, puesto que al no estar bien alineado la película va a tender a formarse de forma no uniforme a lo ancho y largo de reactor, creando vacíos, es decir, partes del reactor sin la formación de película de LAB, que pueden generar el quemado del reactor en el proceso de sulfonación (oscurecimiento de sectores del reactor por efecto del SO_3) haciendo que posterior al proceso de sulfonación se haga una corrida con una mezcla solventes para la limpieza del mismo, generando una pérdida de tiempo por efectos de mantenimiento de reactor.

4.3 Estableciendo las condiciones básicas de operación de la planta piloto para su adecuado funcionamiento.

En esta sección se cuantificó los componentes macro (mayoritarios) y micros (minoritarios), para poder predecir el funcionamiento más adecuado en la planta piloto, es decir, se evaluó la calidad de las materias primas empleadas en la planta piloto, así como se determinó las condiciones básicas de operación como punto de partida, para posteriormente hallar los valores de las variables del proceso más influyentes en el producto final que se ajustaran mejor a la sulfonación en la planta piloto.

4.3.1 Evaluación del alquilbenceno lineal (LAB).

Los parámetros de calidad del alquilbenceno lineal (LAB) son: distribución de carbono, peso molecular promedio, índice de bromo, humedad, densidad y gravedad específica, esto con el fin de determinar la calidad y características que va a tener el producto sulfonado. El LAB se produce con diferente distribución de carbono, para cubrir tanto las necesidades de los detergentes líquidos como en polvo, para las pruebas en la planta piloto se utilizó el alquilbenceno lineal llamado comercialmente “LAB240 ES”, este producto es el más utilizado a nivel industrial de la familia de los LAB. Los resultados de los análisis del LAB 240 ES se pueden observar en las tablas 4.16 y 4.17.

Se determinó la distribución de carbonos y peso molecular del LAB240 ES (tabla 4.16). Este producto se caracteriza por tener una distribución de carbono entre C10 a C14 y un peso molecular promedio con un rango de 239 a 243, además de tener un bajo contenido de isómero 2-fenil (valores mayores a 25 % de isómeros 2-fenil afecta la solubilidad del compuesto). El LAB240 ES analizado cumple con las especificaciones requeridas de calidad.

Tabla 4.16: Análisis del alquilbenceno lineal (LAB240 ES) por la norma ASTM D 4337.

Análisis	Unidad	Mínimo	Máximo	Resultado
Isómeros desconocido	% Área	---	---	5,9
Isómeros <C10		---	1,00	0,47
Isómeros C10		---	16,0	13,0
Isómeros C11		---	---	23,0
Isómeros C12		---	70,0	51,7
Isómeros C13		---	---	10,0
Isómeros C14		---	3,0	1,7
Isómeros >C14		---	0,05	0
Peso molecular promedio		239,0	243,0	241,1
Isómeros 2- Feníl		---	25	18,4

El índice de bromo es un parámetro importante tanto de proceso como de calidad, porque este indica la cantidad de olefinas que quedó sin reaccionar en el proceso de alquilación, además de correlacionarse con el color (color Klett) del alquilbenceno lineal una vez sulfonado, es decir, con el color final del ácido fenilsulfónico. El resultado de este análisis se puede apreciar en la tabla 4.17, este valor entra dentro de las especificaciones de calidad. Por otro lado se determinó la cantidad de agua en el LAB240 ES. El resultado de este análisis (ver tabla 4.17) está dentro de especificación, este valor es de importación ya que de él y de la humedad presente en el aire de proceso, va a depender la cantidad de óleum que se va a formar como subproducto en el proceso de sulfonación, en consecuencia se monitorea el punto del rocío en línea, esto se mide en el proceso de secado del aire de la planta de sulfonación (se mantiene un punto de rocío de -65 °C), sin embargo, siempre quedan cantidades muy pequeñas de humedad que genera la formación de óleum.

También se determinó la densidad y gravedad específica a 15°C del LAB240 ES. Los resultados se observan en la tabla 4.17. Este valor se utiliza para saber si está contaminado el producto, además de ser utilizado como parámetro del control de proceso en la planta de sulfonación de Química Venoco C.A.

Tabla 4.17: Resultados de los análisis para el LAB240 ES.

Análisis	Método	Unidad	Rango	Resultado
Índice de bromo	NVE 171-11	mg Br ₂ /100g muestra	Max. 20	5
Humedad Karl Fischer	ASTM E 1064-12	% p/p	Max. 0,100	0,005
Densidad a 15°C	ASTM D 4052	g/mL	0,8550 - 0,8600	0,8592
Gravedad específica. a 15°C		---	0,8550 - 0,8700	0,8600

4.3.2 Evaluación del azufre.

Se evaluó la calidad del azufre, a pesar que el mismo es suministrado por planta, ya que de este depende la calidad del SO₃ que alimenta la planta piloto, para ello se determinó la pureza del mismo usando el método NVE 540, los resultados obtenidos se encuentran dentro de los parámetros de calidad (ver tabla 4.18).

Tabla 4.18: Determinación de la pureza del azufre por gravimetría.

Análisis	Unidad	Mínimo	Máximo	Resultado
Pureza	% p/p	98,700	---	99,405
Humedad	% p/p	---	0,600	0,588
Ceniza	% p/p	---	0,500	0,005
Carbón	% p/p	---	0,300	0,002

4.3.3 Condiciones básicas de operación.

Las condiciones básicas iniciales que se tomaron para realizar las primeras pruebas fueron las de planta (ver tabla 3.2), ya que estas son las que se ajustan mejor al alquilbenceno lineal usado en las pruebas, además la corriente de tritóxido de azufre – aire, viene con una concentración del 6% de tritóxido de azufre, la cual es suministrada directamente por la planta de sulfonación.

4.3.4 Determinación de la proporción de flujo de SO₃/LAB.

En este desarrollo experimental se buscó definir el efecto de la relación molar del SO₃/LAB sobre el porcentaje de materia activa, el valor ácido y el porcentaje de ácido sulfúrico libre, que son las propiedades más importantes para determinar la influencia de esta relación sobre producto sulfonado. En la tabla 4.19 se puede observar los valores obtenidos al variar la relación molar del SO₃/LAB en un rango de 0,286 a 1,632, el mismo es un poco más amplio que el recomendado por la bibliografía, debido a que se quería tener más información. En este experimento se fue aumentado el caudal de SO₃ y se mantuvo constante el caudal de LAB

Tabla 4.19: Influencia de la relación molar SO₃/LAB sobre las propiedades del producto.

Relación molar SO ₃ /LAB	Materia activa (%)	Valor ácido (mg KOH/g muestra)	% H ₂ SO ₄
0,286	0	59,95	0,54
0,408	42,31	84,98	1,34
1,035	56,00	105,85	1,68
1,224	93,36	244	1,98
1,632	61,30	370	4,55

La materia activa o también llamada ingrediente activo, es la cantidad de ácido monosulfónico en el producto final. En la figura 4.7 se puede observar un incremento de la materia activa a medida que aumenta la relación molar hasta llegar a un valor máximo de materia activa de 93,36, es decir presenta un comportamiento directo de la generación de materia activa frente al aumento de la relación molar, ya que esta reacción se favorece con el exceso de agente sulfonante, este comportamiento se da en un rango de 0,286 a 1,224, después de este valor disminuye la materia activo debido a que se favorece las reacciones colaterales y los productos no deseados. El aumento de la razón molar con una concentración de SO₃ constante, implica un aumento simultaneo de la mezcla sulfonante (SO₃/aire); este efecto causa un aumento del

contenido de materia activa. Además esto se puede explicar por la efectividad de la reacción resultante de un exceso de SO_3 que favorece el consumo de este mismo para la generación de materia sulfonada.

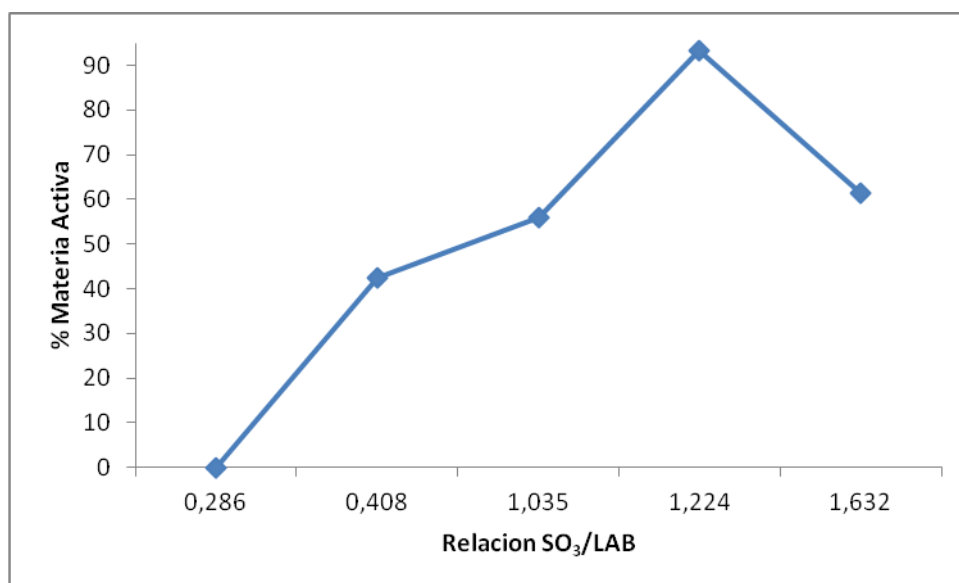


Figura 4.7: Efecto de la relación molar SO_3/LAB sobre la materia activa.

En la figura 4.8 se puede apreciar la influencia de la relación molar SO_3/LAB sobre el valor ácido, que es una medida de la acidez orgánica, mayormente esta acidez es aportada por el ácido fenil sulfónico formado. En la figura se observa una correlación directamente proporcional entre la relación molar SO_3/LAB y el valor ácido, sin embargo, con valores de acidez por encima de 250 mg KOH/g muestra, el valor de acidez corresponde a la formación de productos no deseados y por ende hay una disminución de la materia activa (ver figura 4.7).

El porcentaje de ácido sulfúrico libre es una medida del SO_3 difundido en el LAB pero que no reaccionó, es decir, es formado por el exceso de SO_3 usado en la reacción de sulfonación, es la acidez inorgánica. Otra fuente de ácido sulfúrico libre es el óleum formado. Mayormente el ácido sulfúrico libre en el producto final es principalmente por reacciones secundarias. En la figura 4.9 se observa el efecto de la relación SO_3/LAB sobre el porcentaje de ácido sulfúrico, se puede observar un efecto creciente en la presencia de SO_3 en el producto final, debido al flujo alto de SO_3/aire en la corriente de alimentación.

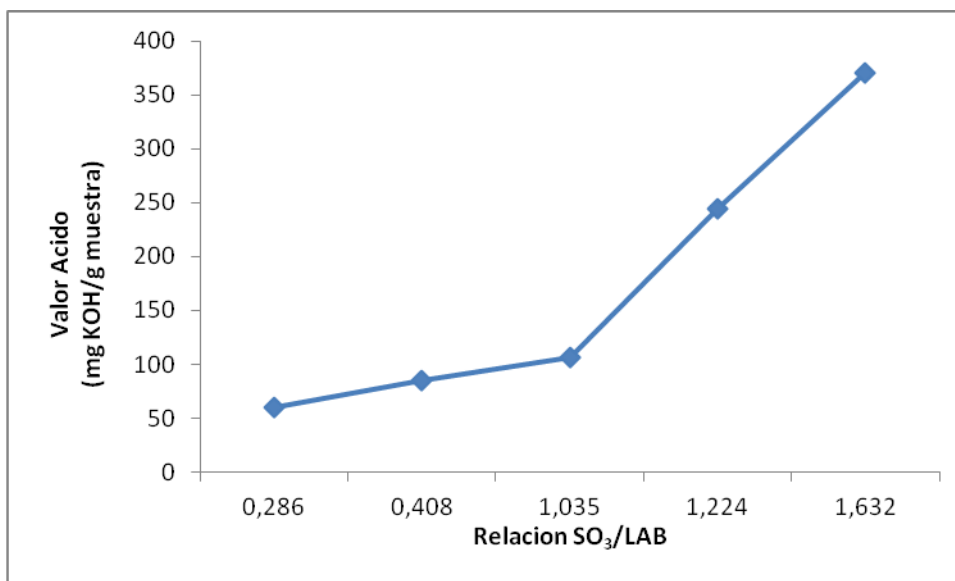


Figura 4.8: Efecto de la relación molar SO₃/LAB sobre el valor ácido.

4.3.5 Determinación de dilución del SO₃.

El SO₃ que proviene de planta, específicamente del 16F3, viene diluido al 6 %, por lo que se varió en un rango de 3 a 6% con aire sintético, esto para encontrar el valor de dilución adecuado para el proceso sulfonación en la planta piloto, se empleó el valor de relación molar SO₃/LAB el encontrado en el apartado anterior. Se puede observar en la tabla 4.20 el efecto de esta dilución en la calidad del producto final.

Tabla 4.20: Influencia de la dilución del SO₃ sobre las propiedades del producto.

% SO ₃ en el aire	Materia activa (%)	Valor ácido (mg KOH/g muestra)	% H ₂ SO ₄
3	49,7	87,2	1,4
4	65,4	102,3	1,76
5	81,3	160,8	1,83
6	93,36	244	1,98

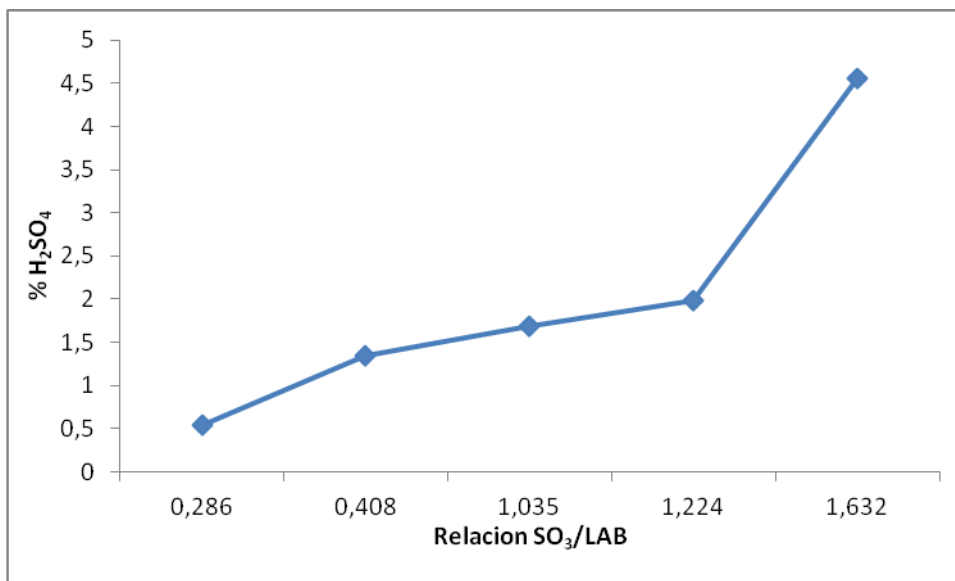


Figura 4.9: Efecto de la relación molar SO_3/LAB sobre el % H_2SO_4 .

En la figura 4.10 se puede observar que hay una relación directamente proporcional entre la materia activa y la concentración del SO_3 , este comportamiento es el esperado, el aumento del porcentaje de trióxido de azufre tiene un efecto positivo en el proceso de sulfonación, puesto que hay una mayor disposición del mismo para que se lleve a cabo la reacción. No se pudo trabajar a diluciones mayores, debido a que el trióxido de azufre suministrado viene a una concentración máxima del 6%.

En la figura 4.11 se puede apreciar el incremento del valor ácido a medida que se aumenta la concentración de trióxido de azufre, se percibe un comportamiento similar al presentado por la materia activa, a diferencia que tiene un crecimiento más suave. El exceso de trióxido de azufre hace que la reacción de sulfonación sea más efectiva y por ende se obtenga un valor ácido mayor debido al aumento de la materia activa, es decir, del ácido sulfónico formado.

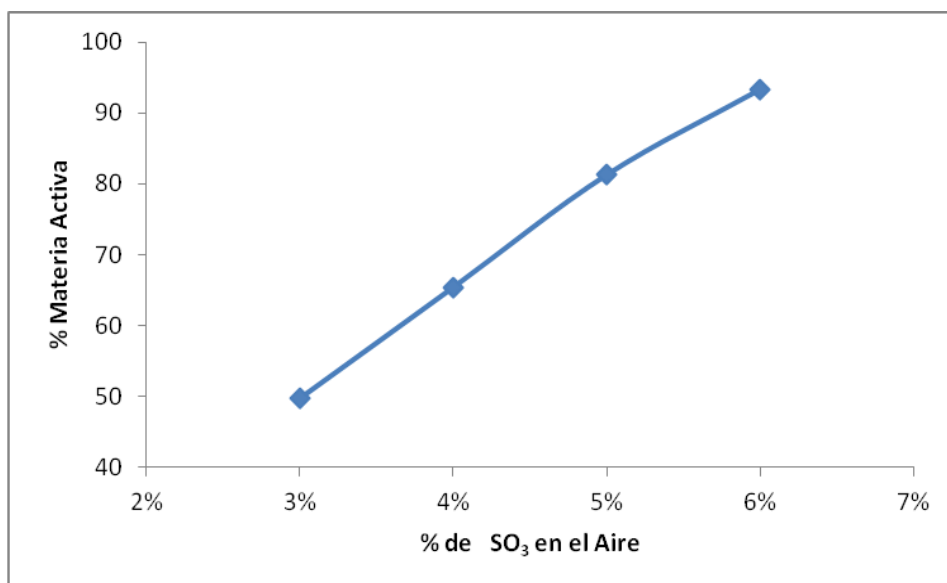


Figura 4.10: Efecto del porcentaje de SO_3 en el aire sobre la materia activa.

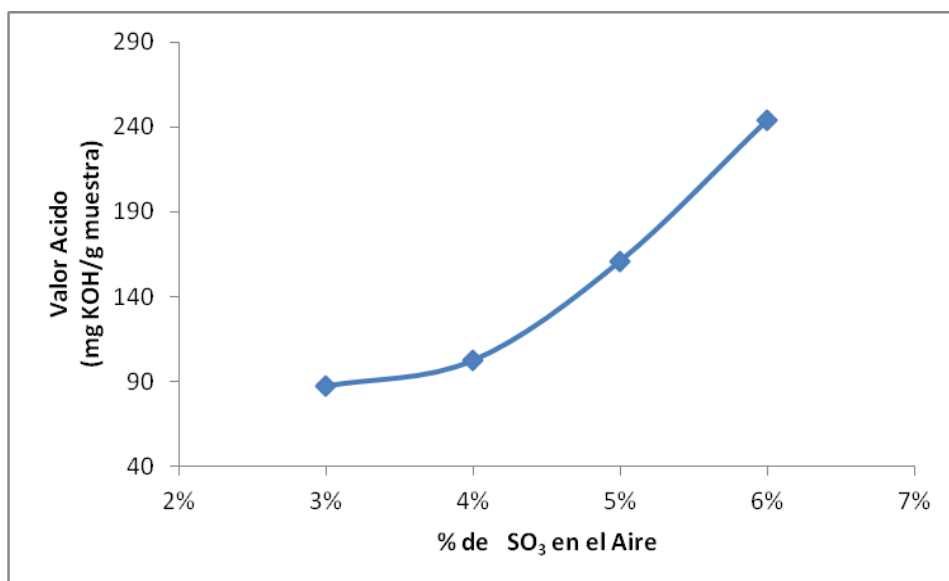


Figura 4.11: Efecto del porcentaje de SO_3 en el aire sobre el valor ácido.

En la figura 4.12 se puede observar una tendencia similar a la figura anterior a medida que se aumenta la concentración de trióxido de azufre aumenta el porcentaje de ácido sulfúrico libre, es decir, se puede observar un efecto creciente en la presencia de SO_3 en el producto final.

4.3.6 Determinación de Temperatura del Reactor.

En esta etapa se varió el flujo de agua de enfriamiento de modo de alcanzar las temperaturas de salida del reactor requeridas para llevar a cabo las pruebas. Para estas pruebas se usó la relación molar SO_3/LAB y la dilución de SO_3 en aire determinadas anteriormente. Los resultados se muestran en la tabla 4.21.

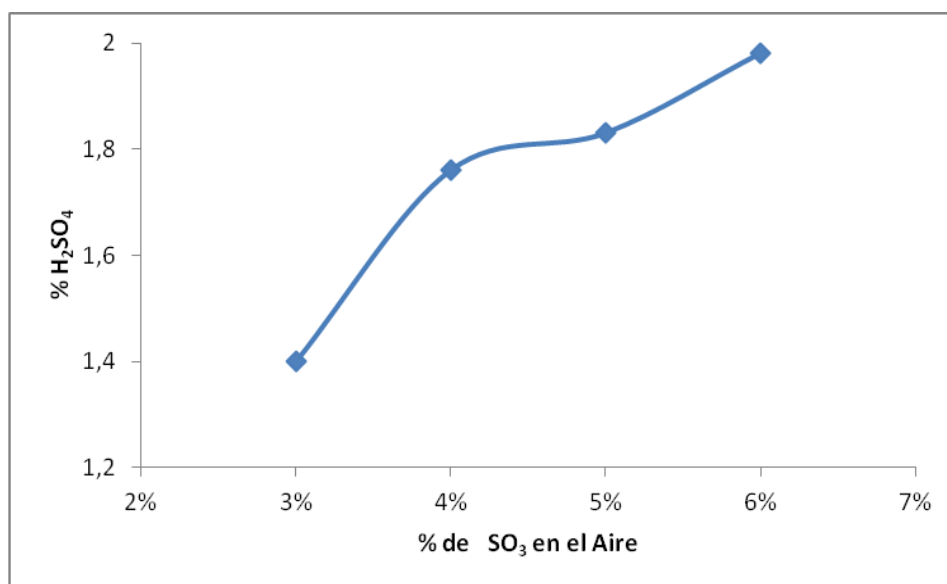


Figura 4.12: Efecto del porcentaje de SO_3 en el aire sobre el % H_2SO_4 .

Tabla 4.21: Influencia de la temperatura de salida del reactor sobre las propiedades del producto.

Temperatura de salida del reactor	Materia activa (%)	Valor acido (mg KOH/g muestra)	% H_2SO_4
30	73,4	123,65	1,37
35	89,35	173,45	1,65
40	93,36	244	1,98
45	87,12	343,65	4,25
50	67,6	389,34	5,12

En la figura 4.13 se puede observar una curva tipo volcán, donde la variación que presenta la temperatura de salida del reactor acrecienta la sulfonación del LAB, es decir, aumenta la materia activa. Sin embargo, el cambio de pendiente que se presenta se debe a la generación

de reacciones colaterales, y a la formación de productos indeseados que disminuyen el porcentaje de materia activa (Roberts, 1998).

El aumento de la materia activa frente a la temperatura de salida del reactor es favorable hasta aproximadamente 40°C, por este motivo la temperatura no debe ser menor al valor mencionado porque no se promueve la reacción de sulfonación, pero tampoco mayor, debido a que da lugar a las reacciones colaterales. Un punto importante que se pudo apreciar es que a medida que aumenta la temperatura, el producto se va oscureciendo hasta cierto punto debido a la reacción de sulfonación y en otros casos debido a valores de temperaturas más alto que promueven el quemado del producto.

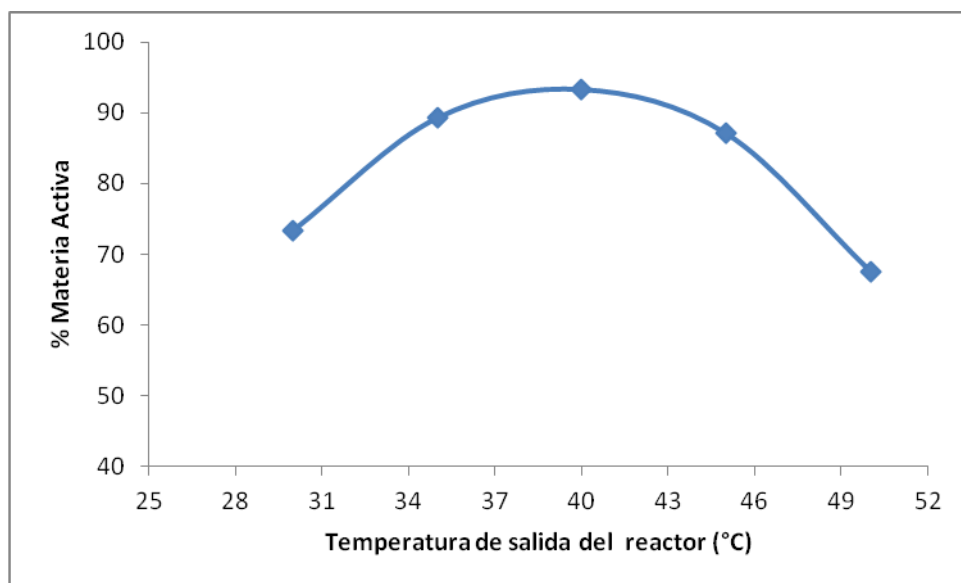


Figura 4.13: Efecto de la temperatura de salida del reactor sobre la materia activa.

En la figura 4.14 se puede apreciar que el incremento de la temperatura favorece al valor ácido, sin embargo, como se explicó anteriormente, un valor ácido por encima de 250 mg KOH/g muestra, implicará una disminución de materia activa, que puede explicarse por la sobresulfonación del LAB y la formación de productos indeseados.

El 50% de la conversión del LAB tiene lugar en los primeros 25 cm del reactor. Como consecuencia de esto, al principio del reactor se produce una elevación de la temperatura; a medida que el calor va siendo retirado por el agua de enfriamiento, la temperatura vuelve a disminuir (Gutiérrez, 1988). En estudios del perfil longitudinal de temperaturas de reactores de película fina, se ha observado que a unos 45 cm hay una inflexión que corresponde al cambio a

la etapa controlante, que pasa de ser la transferencia de materia en la fase gas a ser la transferencia de materia en la fase líquida (Gutiérrez, 1988). Por ende el aumento de la temperatura del proceso, probablemente favorece la transferencia de masa del LAB, lo que implica una presencia creciente del SO_3 en el producto final, es decir un mayor porcentaje de ácido sulfúrico. En consecuencia es de esperarse que el aumento de la temperatura de salida del reactor favorezca al porcentaje de ácido sulfúrico como se observa en la figura 4.15.

4.4 Pruebas experimentales para verificar el funcionamiento de la planta piloto.

En esta sección se realizaron las pruebas experimentales con las condiciones encontradas en la sección anterior y la posterior aplicación de normas Venoco para conocer la calidad del producto sulfonado.

4.4.1 Realización de las corridas con LAB bajo condiciones adecuadas de operación.

Una vez determinado el valor más adecuado de las condiciones de las variables más influyentes en el proceso de sulfonación como: relación molar SO_3/LAB , dilución del SO_3 en aire y la temperatura de salida del reactor, se procedió a realizar las corridas con estas condiciones (ver tabla 4.22).

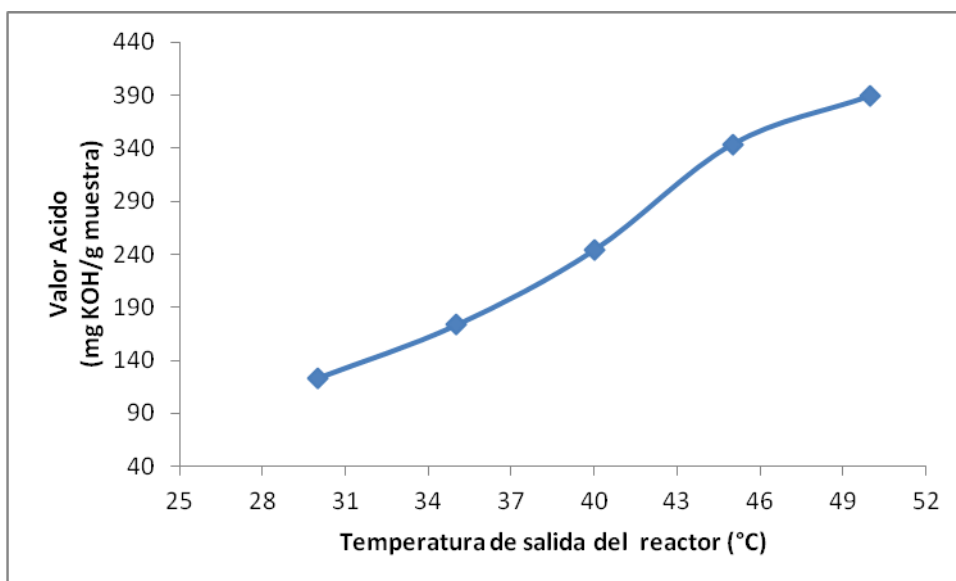


Figura 4.14: Efecto de la temperatura de salida del reactor sobre el valor ácido.

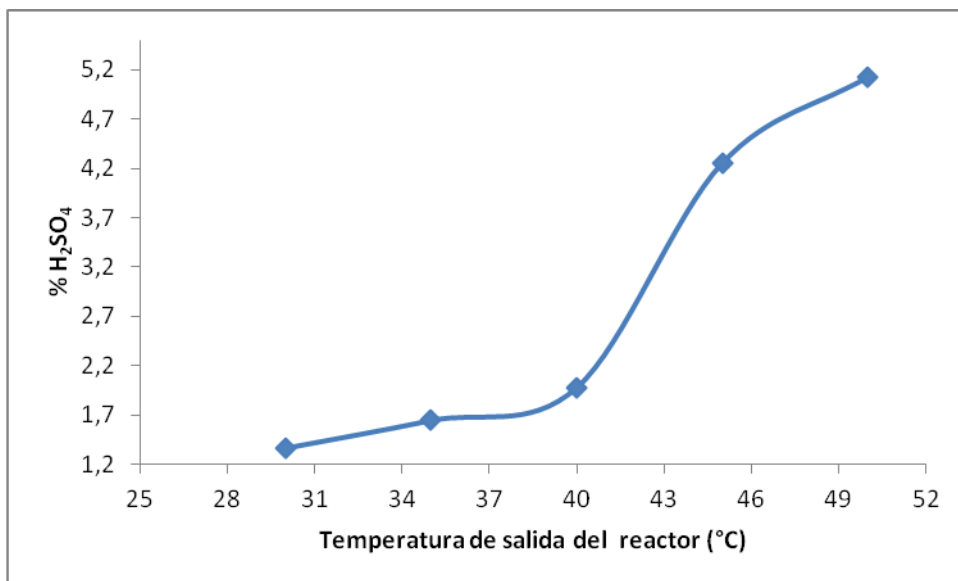


Figura 4.15: Efecto de la temperatura de salida del reactor sobre el % H₂SO₄

Al final de cada proceso de sulfonación se tomó una (1) muestra, esto se hizo para las tres (3) corridas realizadas, las mismas fueron puestas a madurar con 1% de agua y a una temperatura de 65 °C, este proceso ayuda a estabilizar el anhídrido sulfónico formado en la reacción de sulfonación (Groot, 1991), además este paso ayuda a incrementar el grado de sulfonación (Groot, 1991; Torres y Col, 2007).

Tabla 4.22: Condiciones de operación más adecuadas para el proceso de sulfonación de la planta piloto.

Variables	Valor
Porcentaje SO ₃ /aire (%)	6
Temperatura del SO ₃ (°C)	50
Temperatura del LAB (°C)	28 – 30
Relación molar SO ₃ /LAB	1,224
Temperatura del agua de enfriamiento (°C)	28
Temperatura de salida del ácido sulfónico (°C)	35 – 40
% de agua en la maduración	1

4.4.2 Evaluación del producto sulfonado.

Para la evaluación del producto se analizaron las muestras bajo las normas Venoco específicas como: materia activa, valor ácido, porcentaje de H_2SO_4 que fueron parámetros analizados en pruebas anteriores, adicionalmente se analizó aceite libre y color Klett, el primero es una medida del material no sulfonado, es decir, está formado por el LAB que no reaccionó o que no se sulfonó, y por los anhídridos y sulfonas producto de las reacciones no deseadas, el segundo es una medida de la coloración del LABSA que está relacionado directamente con la tramitancia. En la tabla 4.23 se puede observar los resultados de los análisis.

Tabla 4.23: Análisis del ácido fenil sulfónico de alquilbenceno lineal (LABSA).

Muestra	% Materia activa	Valor ácido (mg KOH/g muestra)	% H_2SO_4	% Aceite Libre	Color Klett
1	95,0	244,2	1,99	1,88	40
2	96,0	245,1	2,1	0,78	45
3	95,91	244,8	2,0	1,1	42
Promedio	95,64	244,7	2,03	1,25	42,33

Los resultados obtenidos de los análisis realizados a las muestra de LABSA fueron satisfactorio, se obtuvo un producto con un buen valor de materia activa que ofrece información de la pureza y de la capacidad de detergencia que puede tener dicho producto y muy poco aceite libre, de este valor depende la cantidad de cenizas que se puedan originar en el proceso de elaboración del detergente y que son indeseadas en el producto final, además que estas producen un ensuciamiento de la planta. Estos son los parámetros de más importancia y el cliente demanda que este dentro de ciertos rangos. Por otro lado el valor ácido está dentro de especificación, al igual que el porcentaje de ácido sulfúrico, este último valor es importante porque cuando se neutraliza el LABSA en el proceso de fabricación de detergentes, el ácido sulfúrico se convierte en sulfato de sodio afectando la viscosidad del *slurry* y la solubilidad del mismo, ya que una alta cantidad de sulfato baja la solubilidad del sulfonato de sodio (NaLAS) en la pasta. El color Klett está dentro de los parámetros de especificación. Dos factores importantes que se toma en

consideración y que afectan el color Klett son: la calidad del LAB y la reacción de sulfonación. Este está correlacionado con parámetros de calidad tales como índice de bromo, contenido de alquilato pesado y temperaturas altas. Las impurezas insaturadas en la alimentación del proceso y la temperatura de sulfonación como una buena relación molar frecuentemente explican el color final obtenido. Por lo antes expuesto se puede decir, que se obtuvo un producto de alta calidad, que cumplen con los requerimientos exigidos por los clientes y que puede ser competitivo en el mercado.

Estos resultados reafirman que las condiciones de operación son las adecuadas para el proceso de sulfonación del alquilbenceno lineal (LAB), los cuales pueden aplicarse en el proceso de sulfonación a escala piloto. Igualmente manifiesta el correcto funcionamiento de la planta piloto de sulfonación y su futuro uso en pruebas pilotos con otras materias primas de características diferentes al LAB requeridas por Química Venoco para la obtención de una gran variedad de productos y escalar a nivel industrial, ampliando el portafolio de productos de Industrias Venoco y poder ofrecer y satisfacer las demandas del mercado.

4.5 Evaluación de los costos asociados a la operación de la planta piloto.

En esta sección se interpretó y se calculó los valores fijos y variables, involucrados en el proceso para el arranque y operación de la planta piloto, para así conocer la rentabilidad de su instalación y funcionamiento de la misma. Se usó como técnica de evaluación la relación beneficio costo, el cual clasifica cuales elementos serán beneficiosos, es decir, son ventajas o ahorros que se traducen en dinero, mientras que los costos serán gastos de operación, mantenimiento, entre otros, con el fin de evaluar la rentabilidad (Pereira, 1996).

4.5.1 Estimación de las horas hombres involucradas para el ensamblaje y operación de la planta piloto.

El ensamblaje de la planta piloto se programó en función de los tiempos de entrega de los materiales y equipos a utilizar, además de la disposición del personal involucrado en el mismo (electricistas, instrumentistas, mecánicos, soldadores, herreros, operadores, etc.) y del tiempo dispuesto por planta para que el personal pudiera laborar en las instalaciones de Planta de Sulfonación, por ende no fue una jornada de ensamblando y/o instalando consecutivo, el lapso total de tiempo fue de 5 meses, en donde se trabajaba en periodos de una a dos semanas siguiendo lo programado.

En el ensamblaje se trabajó de lunes a viernes por 5 meses, dando un total de 100 días de 8 horas que representan 800 horas.

La planta piloto trabaja con dos operadores encargados de la supervisión y manipulación de la misma, por razones de seguridad se escogió esta cantidad. El producto sulfonado es llevado por un operador al laboratorio central de Venoco donde es analizado por una analista de calidad. En total con 3 personas opera la planta piloto de sulfonación incluyendo al analista, sin embargo, cabe destacar que el analista de laboratorio entra dentro de la nómina de la planta de sulfonación, solo los análisis serán cargados al centro de costo de la planta piloto de sulfonación.

4.5.2 Estimación de la inversión inicial para la etapa de diseño, instalación y montaje de la planta piloto de sulfonación.

Se calculó los activos fijos y nominales relacionados a la instalación y montaje de la planta piloto, en función de estos costos se determinó la inversión inicial de proyecto (ver tabla 4.24). Cabe destacar que la inversión inicial requerida para el proyecto de la planta piloto de sulfonación fue de un 89% menos que el costo de comprar esta misma planta ya diseñada y ensamblada, con lo cual esto representa un ahorro importante a Industrias Venoco C.A.

Tabla 4.24: Costos relacionados con la inversión inicial.

Ítem de inversión	Monto (M Bs)
Activos Fijos	
Obras físicas	115
Equipamiento	157
Maquinas	76,8
Mobiliario	25
Herramientas	50
Instalaciones completarías	95
Agua	5
Comunicaciones	35
Activos nominales	
Gasto preoperacionales	250
Gastos de puesta en marcha	68
Total de inversión	876,8

4.5.3 Estimación de costos de operación de la planta piloto.

Los costos operacionales de la planta piloto de sulfonación están relacionados con los gastos por consumo de materia prima, mano de obra y servicios públicos. La empresa por confidencialidad de la información permitió ofrecer un factor de costo por producción del LABSA, correspondiente:

$$Co = 0,73 \text{ M Bs/ Kg de producto}$$

De este factor se conoce que el costo por personal y servicios corresponde a 3400 M Bs/día, mientras que el costo de materias primas es de alrededor 49160 M Bs/día.

Por otro lado los costos operacionales de la planta de sulfonación de Química Venoco C.A al igual que lo de planta piloto están relacionados con los gastos por consumo de materia prima, mano de obra y servicios públicos. La empresa por confidencialidad de la información ofreció un factor de costo por producción del LABSA, correspondiente:

$$Co = 14,6 \text{ Bs/ Kg de producto}$$

De este factor se conoce que el costo por personal y servicios corresponde a 68.000 Bs/día, mientras que el costo de materias primas es de 983.200 Bs/día.

4.5.4 Evaluación de rentabilidad de la planta piloto.

En la sección anterior se determinó los costos de operación de la planta piloto de sulfonación y se comparó los gastos de operación con la Planta de Sulfonación y así conocer el costo que implicaría hacer pruebas en la Planta de Sulfonación y cuanto se ahorra Química Venoco al hacer determinadas pruebas en la planta piloto de sulfonación.

Como se mencionó en el capítulo 3, el producto sulfonado (LABSA) de la planta piloto de sulfonación no está destinado a la venta, sino a la mejora de las condiciones de operación de la planta de sulfonación de Química Venoco C.A, por ende, se tomó como técnica de evaluación la relación beneficio costo, con la cual se determinó los beneficios que representa la implementación y funcionamiento de la planta piloto para mejorar las condiciones de operación

de la planta de sulfonación de Química Venoco C.A, con los costos asociados a que en dicha planta se realizará estas mismas operaciones.

Los costos que se calcularon, están asociados a la inversión inicial (ver tabla 4.24), costos fijos y variables, inherentes al funcionamiento de la planta piloto de sulfonación. Los costos de la planta piloto de sulfonación se pueden apreciar en la tabla 4.25.

Los beneficios calculados son aquellos costos relacionados con la operación, mantenimiento e insumos (agua, electricidad, vapor, etc.) utilizados en las pruebas para mejorar las condiciones de operación en la planta de sulfonación de Química Venoco C.A, sino se contara con la planta piloto de sulfonación, esto para un ciclo de pruebas, este ciclo como se explicó en el capítulo 3 consta de la operación de la planta y mantenimiento de la misma. Este ciclo tiene una duración total de un día, por lo que los costos como los beneficios fueron calculados para un día de producción. Los costos asociados a la operación de la planta de sulfonación (mano de obra directa, gastos indirectos de fabricación, gastos administrativos, gastos operacionales) se pueden observar en la tabla 4.26, al igual que los costos asociados al mantenimiento.

Tabla 4.25: Costos fijos y variables de la planta piloto de sulfonación.

Descripción	Costo (M Bs/día)
Costos fijos	
<i>Mano de obra indirecta</i>	170
<i>Gasto indirecto de fabricación</i>	51
<i>Gastos administrativos</i>	61,2
Costos variables	
<i>Costos Operacionales (Incluye Materia Prima, Materiales e Insumos y Mano de Obra Directa)</i>	350
<i>Costos de mantenimiento</i>	175
Total	807,2

Tabla 4.26: Beneficios (costos fijos y variables) de la planta piloto de sulfonación.

Descripción	Costo (M Bs/día)
Costos fijos	
<i>Mano de obra indirecta</i>	3400
<i>Gastos administrativos</i>	122,4
Costos variables	
<i>Costos Operacionales (Incluye Materia Prima, Materiales e Insumos, producto fuera de y Mano de Obra Directa)</i>	995.454,54
<i>Costos de mantenimiento</i>	497.727,27
<i>Costos por pérdidas de materia prima, rechazo de productos por mala calidad, tiempo perdido de producción.</i>	248.863,63
Total	1.745.567,84

La relación beneficio costo se obtuvo de dividir los beneficios que implica la planta piloto (ver tabla 4.26) entre los costos asociados a la inversión inicial (ver tabla 4.24), costos fijos y variables (ver tabla 4.25), inherentes al funcionamiento de la planta piloto de sulfonación. Se obtuvo un valor de la relación de beneficio costo de 1.036,56, es decir, se obtuvo un valor mayor a la unidad. El criterio de selección que se utilizó para determinar si es o no rentable la planta piloto de sulfonación mencionado en el capítulo 3 (ver tabla 3.5), expresaba que si la relación beneficio costo es mayor a la unidad era aceptable, y por tanto se puede decir con certeza que es rentable la planta piloto de sulfonación, puesto que son mayores los beneficios que se obtienen de la implementación, montaje y operatividad de dicha planta, que los costos generados por ella.

CONCLUSIONES

1. Se diseñó y se ensambló una planta piloto de sulfonación con un reactor de película fina empleando Trióxido de azufre como agente sulfonante con una capacidad de producción de 20 Kg/h de ácido sulfónico de alquilbenceno Lineal (LABSA).
2. La influencia de la relación molar del SO_3/LAB sobre el porcentaje de materia activa es directamente proporcional hasta una relación de flujo de SO_3/LAB de 1,224 luego disminuye producto de reacciones colaterales, el valor ácido y el porcentaje de ácido sulfúrico libre es lineal en todo el rango estudiado.
3. La dilución del SO_3 genera un efecto sobre el porcentaje de materia activa, valor ácido y el porcentaje de ácido sulfúrico libre decreciente en todo el rango de estudio, debido a la menor cantidad de agente sulfonante en la mezcla, no promoviendo la reacción de sulfonación del alquilbenceno lineal (LAB).
4. La influencia de la temperatura del reactor sobre el porcentaje de materia activa es una curva tipo volcán (figura 4.9) teniendo un máximo a 40°C y luego un descenso debido a las reacciones colaterales, en el caso del valor ácido y el porcentaje de ácido sulfúrico libre es lineal en todo el rango estudiado.
5. La temperatura del reactor es de suma importancia para que se lleve a cabo la reacción de sulfonación, a temperaturas relativamente bajas no hay una buena promoción de la reacción y a temperaturas relativamente altas se promueve la sobresulfonación.
6. Las condiciones más adecuadas para el proceso de sulfonación del LAB en la planta piloto es de una relación molar SO_3/LAB 1,224, una dilución de SO_3/Aire de 6% y una temperatura de salida del reactor de 35 a 40°C.
7. Se obtuvo un ácido sulfónico de alquilbenceno Lineal (LABSA) con una materia activa de 95,64%, un valor ácido de 244,7 mg KOH/g muestra, un porcentaje de H_2SO_4 de 2,03, un aceite libre de 1,25 % y un color Klett de 42,33.
8. La relación beneficio costo es mayor a la unidad, por tanto se puede decir con certeza que es rentable la planta piloto de sulfonación, puesto que son mayores los beneficios

que se obtienen de la implementación, montaje y operatividad de dicha planta, que los costos generados por ella.

9. La planta piloto resulta de gran importancia y valor, por el conocimiento y tecnología generado a partir de su diseño y de las pruebas realizadas en la misma.

Tabla A.11: Balance de masa teórico de la planta piloto de sulfonación para la producción de 20Kg/h de LABSA. *Supuesto:* conversión LAB: 96.2%, SO₃/LAB: 1,035, dilución de SO₃/aire: 6%.

Componentes	Numero de corrientes								
	1			2			3		
	Mol/h	g/h	L/h	Mol/h	g/h	L/h	Mol/h	g/h	L/h
Oxigeno (O ₂)				212,82	6.810,04	5.448,04	45,28	1.448,95	1.093,54
Nitrógeno (N ₂)				800,62	22.427,97	20.960,72	170,34	4.770,80	4.167,60
Agua (H ₂ O)									
Trióxido de azufre (SO ₃)				64,69	5.179,72	1.459,02			
Alquilbenceno Lineal (LAB)	62,5	15.000	17,5						
Ácido sulfónico de alquilbenceno lineal (LABSA)									
Total	62,5	15.000	17,47	1078,13	34.417,54	27.867,77	215,63	6.220,85	5.261,15

Tabla A.11: Balance de masa teórico de la planta piloto de sulfonación para la producción de 20Kg/h de LABSA. *Supuesto:* conversión LAB: 96.2%, SO₃/LAB: 1,035, dilución de SO₃/aire: 6%. (Continuación).

Componentes	Numero de corrientes								
	4			5			6		
	Mol/h	g/h	L/h	Mol/h	g/h	L/h	Mol/h	g/h	L/h
Oxígeno (O ₂)									
Nitrógeno (N ₂)									
Agua (H ₂ O)									
Trióxido de azufre (SO ₃)									
Alquilbenceno Lineal (LAB)	62,5	15.000	17,47	62,5	15.000	17,47	62,5	15.000	17,47
Ácido sulfónico de alquilbenceno lineal (LABSA)									
Total	62,5	15.000	17,47	62,5	15.000	17,47	62,5	15.000	17,47

Tabla A.11: Balance de masa teórico de la planta piloto de sulfonación para la producción de 20Kg/h de LABSA. *Supuesto:* conversión LAB: 96.2%, SO₃/LAB: 1,035, dilución de SO₃/aire: 6%. (Continuación).

Componentes	Numero de corrientes								
	7			8			9		
	Mol/h	g/h	L/h	Mol/h	g/h	L/h	Mol/h	g/h	L/h
Oxígeno (O ₂)	258,10	8.258,99	6.414,75	212,82	6.810,04	5.295,52	212,82	6.810,04	5.295,52
Nitrógeno (N ₂)	970,96	27.199,87	24.559,71	800,62	22.427,97	20.278,45	800,62	22.427,97	20.278,45
Agua (H ₂ O)									
Trióxido de azufre (SO ₃)	64,69	5.179,72	1.458,70	4,56	365,32	122,82	4,56	365,32	122,82
Alquilbenceno Lineal (LAB)				2,38	570,00	0,66			
Ácido sulfónico de alquilbenceno lineal (LABSA)				60,12	19.242,61	17,76			
Total	1.293,75	40.638,58	29.433,16	1080,50	49.413,33	25.715,22	1.018,00	29.603,33	25.696,79

Tabla A.11: Balance de masa teórico de la planta piloto de sulfonación para la producción de 20Kg/h de LABSA. (Continuación).

Componentes	Numero de corrientes		
	10		
	<i>Mol/h</i>	<i>g/h</i>	<i>L/h</i>
Oxigeno (O₂)			
Nitrógeno (N₂)			
Agua (H₂O)			
Trióxido de azufre (SO₃)			
Alquilbenceno Lineal (LAB)	2,38	570,00	0,66
Ácido sulfónico de alquilbenceno lineal (LABSA)	60,13	19.240,00	17,76
Total	62,50	19.810,00	18,42

APÉNDICE B: PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS COMPUESTOS UTILIZADOS.

Tabla B.1: Propiedades físicas de las corrientes de entradas y salida del proceso.

Propiedades Físicas			Componentes							
Nombre	T (°C)	Unidad	Oxígeno (O ₂)	Nitrógeno (N ₂)	Aire	Trióxido de azufre (SO ₃)	SO ₃ /Aire	LAB	LABSA	Agua (H ₂ O)
Peso molecular (PM)		g/mol	32	28		80,07		240	320	18
Densidad (ρ)	20	g/ml	0,001430	0,001250		0,003229		0,8588	1,0834	1,000
	35		0,001325	0,001145	0,001165		0,001267			
	47,5		0,001288	0,001108	0,001128	0,002979	0,001218			
	48		0,001286	0,001106	0,001126	0,002974	0,001216			
	60		0,001250	0,001070	0,001090	0,002875	0,001172			
Capacidad calorífica (Cp)	47,5 / 48	kJ/mol K	0,029558	0,029176		0,056700		0,4200	0,0016	
		kJ/kg °C								4,1782

Fuente

Welty, J., Wicks, Ch. y Wilson R. (1995). *Fundamentos de transferencia, calor y masa*. México: Limusa Noriega Editores

A.F Mills (1995) *Transferencia de Calor*. (1º ed.). España: McGraw-Hill

P. Atkins (1998). *Physical Chemistry*. (6th Edition). New York: W. H. Freeman and Company. p.p. 922-929.

Licenciante Ballestra y Groot. (1991). *Manual de Operaciones*.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Adami, I. (2001). Design criteria, mechanical features, advantages and performances of multitube falling film sulphonation reactor. Departamento de investigación y desarrollo, Ballestra S.p.A.
2. Ahmed Zaid, T; Benmaza, K; Chitour, C.E. (2000). Sulfonation of linear alkyl bencene (LAB) in a corrugated wall falling film reactor. Chemical Engineering Journal, 76, 99-102.
3. American Society for Testing and Materials ASTM D3195 / D3195M – 10. (2011). Standard Practice for Rotameter Calibration.USA.
4. American Society for Testing and Materials ASTM D – 4337-89. (2009). Standard Test Methods for Analysis of Linear Detergent Alkylates. USA.
5. American Society for Testing and Materials ASTM D 6304 – 07. 2008). Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration. USA.
6. American Society for Testing and Materials ASTM D – 4052. (2009). Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter. USA.
7. Arias F. (2006). El proyecto de investigación: Introducción a la metodología científica. Quinta edición. Editorial Episteme. Caracas- Venezuela.
8. Bailón M. (2003). Ingeniería del conocimiento y vigilancia tecnológica aplicada a la investigación en el campo de los tensioactivos. Desarrollo de un modelo ciencimétrico unificado. Tesis Doctoral. Universidad de Granada. Departamento de Ingeniería Química.
9. Cacha Reaseach: Colin A. Houston & Associates Inc (2010). Surfactants Developments. Forecast.
10. Centro Nacional de Metrología (CENAN). (2008). Guía técnica sobre trazabilidad e incertidumbre en la calibración de termómetros de líquido en vidrio en baños de líquido controlado térmicamente. México.

11. Castañeda., & Rivas, A. (2004). Dimensionamiento de un sistema para la sulfonación de Esteres metílicos del aceite de palma a nivel laboratorio. Universidad Nacional de Colombia.
12. Conn A.L. Chemtech (1975). Pag 154-159.
13. Dabir, B., Riazi, M., & Davoudirad, H. (1996). Modelling of a falling film reactor. Chemical Engineering Science, 51, No.11, 2553-2558.
14. Foster, N. (1997). Sulfonation and sulfation processes. Chemithon Corporation.
15. Griffin R. (1981). "Química Orgánica Moderna". Primera edición. Editorial Reverte S.A. Barcelona.
16. Groot H. (1991). "Sulphonation technology in the detergent industry". Primera edición. Editorial Kluwer academy. USA.
17. Gutiérrez J; Mans-Texidó C; Costa-López J. Improved mathematical model for a falling film sulfonation reactor (1988). Ind. Eng. Chem. Res.27, 1701-1707.
18. Hernández, R. (1999). "Diseño y construcción de plantas piloto". Ingeniería química, Vol. 3, núm. 359, pp. 215-239.
19. Himmelblau, D.M. (2000). "*Principios y cálculos básicos de la ingeniería química*". Sexta edición. Editorial: Compañía editorial Continental. S.A. (C.E.C.S.A). México-México.
20. Hurtado, J. (2008). "Metodología de la investigación, una comprensión holística. Editorial Quiron-Sypal. Caracas- Venezuela.
21. Incropera, F. (1999). "*Fundamentos de transferencia de calor*". Cuarta edición. Editorial Prentice Hall Hispanoamericana. México-México.
22. Lanteri, A. (1978). Sulfonation and sulfation technology. JAOCS, 55, 128-133.
23. Muñoz, C.; (1998). "*Como elaborar y asesorar una investigación de tesis*". Primera edición. Editorial Prentice Hall Hispanoamericana. México.
24. Norma Venoco NVE 171- 11. Método para determinación de índice de bromo en alquilbencenos por titulación potenciométrica. Basada en la Norma UOP (Universal Oil

- Products) UOP 304-90. Bromine number and bromine index of hydrocarbons by potentiometric titration.
25. Norma Venoco NVE 540. Determinación de la pureza de azufre por gravimetría. Basados en el método de Cenizas, carbón y pureza gravimétrico. Método Pequiven.
26. Norma Venoco NVE 560. Determinación de materia activa en ácidos alquilbenceno sulfónicos por la titulación manual. Basada en la norma Procter&Gamble Métodos Analíticos. GCAS: 60067007. Numero Local GM 044. Titulación Manual.
27. Norma Venoco NVE 565-09a. Material no sulfonable por determinación gravimétrica en ácido alquilbenceno sulfónico. . Basada en la norma Procter&Gamble Métodos Analíticos. GCAS: 60065247. ANr030.
28. Norma Venoco NVE 550. Color en ácidos sulfónicos (grados Klett). Basada en la norma SB-LAB-CD02 (desmet ballesta). Color de ácidos sulfónicos (grados Klett).
29. Pete M.S y Timmerhaus R.D. Plant design and economics for chemical engineers (1991). Cuarta Edición. McGraw-Hill. Chemical Engineering Series.
30. Roberts D.W. Sulfonation technology for anionic surfactant manufacture (1998). Organic Process Research & Development 2(3): 194-202.
31. Smith, J.M., Van Ness H.C y Abbott, M.M. (1997). *“Introducción a la termodinámica en ingeniería química”*. Quinta edición. Editorial McGraw-Grill. México-México
32. Torres, J; Sánchez F; (2007). Fabricación de esteres surfactantes biodegradable. IV Congreso Iberoamericano sobre Desarrollo y Ambiente, CISDA IV.
33. Vázquez L. (2004). *“Tecnología de mataderos”*. Primera edición. Editorial Mundia-presa. México.
34. Valluri, P., Matar, O., Hewitt, G., & Mendes, M. (2005). Thin film flowover structured packings at moderate Reynolds numbers. Chemical Engineering Science, 60, 1965-1975.

35. Zarache M. (2011). Evaluación de los sistemas de enfriamiento con agua y aire de la planta de sulfonación de INDUSTRIAS VENOCO, C.A., en su máxima capacidad de producción. Tesis de Pregrado. Universidad de Carabobo.
36. Zoller U. (2009). "Handbook of detergents". Parte F, Producción. Editorial CRC, Taylor & Francis Group. USA.

APÉNDICE A: CÁLCULOS TÍPICOS

❖ Balance de masa y energía del proceso de sulfonación de la planta piloto de Industria Venoco.

El balance de masa y energía que será mostrado a continuación fue realizado en cada uno de los equipos involucrados en el proceso para la producción de 20 Kg/h de LABSA o ácido sulfónico de alquil-benceno lineal (material activo), (ver figura 4.1), al emplear como base de cálculo para el balance de 1 hora.

1.1 Balance de masa de las diferentes corrientes del proceso de sulfonación.

1.1.1 Determinación del flujo molar de LAB y SO₃ para la producción de 20Kg/h de LABSA:

Se parte de la consideración que hay una conversión completa del LAB en la sulfonación y una relación molar de SO₃/ LAB de 1,035 que actualmente se implementa en planta.

- **Determinación del flujo molar de LABSA producidos en una hora de reacción.**

Utilizando la ecuación 3.1 se obtiene:

$$\eta_{\text{LABSA}} = \frac{\frac{20\text{kg}}{\text{h}} \times \frac{1000\text{g}}{1\text{kg}}}{\frac{320\text{g}}{\text{mol}}} = 62.5 \frac{\text{mol}}{\text{h}}$$

- **Determinación del flujo de alimentación de LAB y SO₃ para la producción en una hora de reacción.**

Utilizando la ecuación 3.2 y suponiendo una conversión del 100%:

$$\eta_{\text{LABSA}} = \eta_{\text{LAB}} = \eta_{\text{SO}_3} / 1,035 = 62,5 \text{ mol/h}$$

$$\eta_{\text{SO}_3} = 64,69 \text{ mol/h}$$

El valor de los moles SO₃ representa el 6% del flujo total de la corriente 2.

- **Determinación del flujo másico y volumétrico del LAB:**

Utilizando la ecuación 3.1 se obtiene:

$$m_{LAB} = 62,5 \frac{mol}{h} \times \frac{240g}{mol} = \frac{15000g}{h} = \frac{15Kg}{h}$$

$$\frac{15000g}{h} \times \frac{1 mL}{0,8588g} \times \frac{1 L}{1000mL} \times \frac{1 gal}{3,78 L} = \frac{4,6gal}{h}$$

En la tabla (4.2) se muestra la caracterización de la corriente 1, (alimentación del LAB a planta piloto).

Las características de las corrientes 4, 5 y 6 son iguales a las de la corriente número 1.

- **Determinación del flujo másico y volumétrico del SO₃/aire:**

Para calcular la densidad y el peso molecular promedio del SO₃/Aire se utilizó la ecuación 3.3 y 3.4

$$PM_{promedio} = \sum_i^n PM_i \times X_i = 80,07 \times 0,06 + 28,97 \times 0,94 = 32,03 \frac{g}{mol}$$

Donde X es la fracción de SO₃ y de aire en la mezcla, se utilizó una mezcla al 6% de SO₃ en aire.

$$\rho = \frac{P \times PM_{promedio}}{R \times T} = 1,1718 \frac{g}{L}$$

Utilizando la ecuación 3.1 se obtiene:

$$m_{SO_3 / aire} = 1078,13 \frac{mol}{h} \times 32,03 \frac{g}{mol} = 34.538,81 \frac{g}{h}$$

$$34.538,81 \frac{g}{h} \times \frac{1L}{1,1718g} = 29.474,09 \frac{L}{h}$$

En la tabla (4.3) se muestra la caracterización de la corriente 2, (alimentación de SO₃/aire a planta piloto).

La corriente 3, corresponde al aire seco para la dilución de trióxido de azufre, en la tabla 4.4 se muestra caracterización de esta corriente.

La corriente 7 depende del valor de dilución a la cual se esté trabajando en cada corrida en la planta piloto, en función de los valores de la tabla 4.4 (corriente 3) se calcularon los valores mostrado en la tabla 4.5.

1.1.2 Determinación de los flujos de las corrientes de salidas.

La corriente 8, corresponde con la corriente de salida del reactor, en la cual se obtiene un 96,2% de conversión (Manual de operación de la planta de sulfonación de Venoco). La reacción ocurre en un reactor monotubular enchaquetado por el que circula agua de enfriamiento, que impide la sobresulfonación o el quemado del producto, tras absorber la gran cantidad de energía liberada por la reacción, al ser ésta altamente exotérmica.

El reactivo límite de la reacción de sulfonación corresponde al alquilbenceno lineal y las proporciones estequiométricas son iguales en los reactivos y en el producto sulfonado (ver reacción general ecuación 2.1); por tanto se dedujo la ecuación 3.8:

Al conocer el porcentaje de conversión del equipo, fácilmente puede conseguirse la cantidad de materia activa formada, a través de la ecuación 3.6. Al sustituir los datos correspondientes, se tiene que:

$$n_{\text{activo formado}} = 0,962 \times 62,5 = 60,12 \frac{\text{mol}}{\text{h}}$$

La caracterización de la corriente 8 se puede observar en la tabla 4.6, esta corriente se constituye del LABSA formado, del SO_3 /aire y el LAB que no reaccionó.

La corriente 9, proviene del separador de gases, el cual separa valga la redundancia, la corriente gaseosa del producto líquido, es decir el LABSA y el LAB que no reaccionó del SO_3 que no reaccionó y el aire de dilución del SO_3 . De la ecuación 3.7 se despejó para calcular los moles de SO_3 remanente del proceso de sulfonación. En la tabla 4.7 se muestra la caracterización de esta corriente.

$$\text{Moles finales} = 62,5 - 60,12 = 2,38 \text{ mol/h de LAB}$$

$$\text{Moles finales} = 64,69 - 60,12 = 4,57 \text{ mol/h de } \text{SO}_3$$

La corriente 10 está constituida por el producto final y el alquilbenceno lineal que no reaccionó. De la ecuación 3.5 se obtuvo la cantidad de producto formado y con el porcentaje de conversión se obtuvo la cantidad de alquilbenceno lineal que no reaccionó (ver tabla 4.8).

1.2 Balance de energía de las corrientes de alimentación.

Las corriente 1, 4, 5, y 6 están a temperatura ambiente (35°C) (ver cálculo en el apartado 1.3).

La solución de la corriente 2 viene dado a través de la aplicación de la primera ley de la termodinámica, mostrada en la ecuación 3.8, en la cual se consideran nulos los cambios de energía cinética y potencial, así como también el cambio asociado a la energía interna y despreciable las pérdidas de calor de dicho equipo hacia el medio (sistema adiabático), obteniéndose finalmente la ecuación 3.9.

La metodología de cálculo se basó en asignar un valor de temperatura de referencia equivalente a 25°C, al cual serán llevados cada uno de los componentes de entrada y salida del sistema en estudio, para su posterior evaluación.

Utilizando la ecuación 3.10 se determinaron la entalpia de cada uno de los componentes, en la tabla 4.8 se puede observar el calor de cada uno de los componentes (las Cp de cada uno de los componentes se puede apreciar en la tabla B.1).

$$\text{Calor trióxido de azufre} = 64,69 \frac{\text{mol}}{\text{h}} \times 0,05067 \frac{\text{Kj}}{\text{mol}^\circ\text{C}} \times (60 - 25)^\circ\text{C}$$

$$\text{Calor trióxido de azufre} = 114,72 \frac{\text{Kj}}{\text{h}}$$

Adicionando el oxígeno y nitrógeno:

$$H_{,7} = 1152,82 \frac{\text{Kj}}{\text{h}}$$

La corriente 3, es el aire de dilución del SO₃, sin embargo, solo se determinó el balance de energía para una dilución al 6% de SO₃ en Aire que es la condición recomendada por la bibliografía y por el manual de proceso de la planta de sulfonación de Química Venoco, este se puede apreciar en la tabla 4.10. Por otro lado se determinó la temperatura media en la mezcla SO₃/Aire aplicando la ecuación 3.11 referida a la alimentación de SO₃ (corriente 2) y Aire seco (corriente 3).

$$T_{\text{media},7} = \frac{35^\circ\text{C} + 60^\circ\text{C}}{2} = 47,5^\circ\text{C} = 320,65\text{K}$$

Las características de la corrientes 7 son iguales a la corriente número 2, para la dilución al 6% de trióxido de azufre.

1.3 Balance de energía del reactor de película fina.

Siguiendo la metodología de cálculo de la corriente 2 (Balance de energía de la alimentación de trióxido de azufre), se tiene que al aplicar la primera ley de la termodinámica en el reactor mono-tubular por el lado proceso, es decir, sin incluir la chaqueta del equipo, es posible determinar la demanda energética que se genera, producto de la reacción química llevada a cabo en su interior, la cual es considerada como una reacción altamente exotérmica.

La diferencia de éste cálculo con el de la corriente 2, consiste en el hecho de que el sistema en estudio no es adiabático, debido a que el objetivo principal es precisamente determinar el calor desprendido durante la reacción de sulfonación, a manera de conocer posteriormente, la cantidad de agua de enfriamiento requerida por el sistema, para absorber en su totalidad esa energía y evitar la sobresulfonación o el quemado del producto final. Para lograr el objetivo es necesario hacer lo siguiente:

- **Temperatura media del alquilbenceno lineal a la entrada del reactor.**

Utilizando la ecuación 3.11, y sustituyendo los datos correspondientes a la temperatura de entrada del LAB al reactor como la temperatura almacenamiento (temperatura ambiente: 35°C) y la temperatura de referencia 25°C, se tiene que:

$$T_{\text{media},8} = \frac{35^{\circ}C + 25^{\circ}C}{2} = 30^{\circ}C = 303K$$

Aplicando el mismo modelo de cálculo, se tiene la temperatura media de salida de la mezcla líquida del reactor considerando que su temperatura de salida es 48°C (Manual de operaciones, Licenciante Ballestra), es de:

$$T_{\text{media},8} = 36,5^{\circ}C = 309,5 K$$

- **Entalpía del material orgánico que ingresa al reactor, (corriente 4)**

Utilizando la ecuación 3.10 y empleando la capacidad calorífica del alquilbenceno lineal que se encuentra en la tabla B.1 se tiene que:

$$H_{,4} = 62,5 \frac{mol}{h} * \left[0,42 \frac{Kj}{mol \text{ } ^\circ C} \right] * (35 - 25) ^\circ C$$

$$H_{,4} = 262,5 \frac{Kj}{h}$$

- **Entalpía de reacción en el reactor R1.**

El cálculo de éste valor se diferencia de los otros cálculos de entalpías de reacción obtenidos en secciones anteriores, debido a que la bibliografía de la licenciante de la planta de sulfonación (Groot, 1991) aporta el calor global que disipa la reacción, en función de los moles del producto. Se puede ver en la ecuación 2.1 y ecuación 2.2 que la reacción de sulfonación se lleva a cabo en dos partes una rápida y una lenta, el calor de reacción de la misma es de -170 Kj/mol (Groot, 1991), por tanto al aplicar la ecuación (3.12) y considerando además que los moles producidos del material activo se encuentran en la tabla 4.6, se tiene que:

$$sR = 60,12 \frac{mol}{h} * \left[-170 \frac{Kj}{mol} \right]$$

$$sR = -10.220,4 \frac{Kj}{h}$$

- **Entalpía de salida de cada uno de los componentes que integran la mezcla líquida que sale del reactor R1, (corriente 8)**

Utilizando la ecuación 3.10 y como modelo de cálculo al material activo, se tiene que:

$$H_{LABSA} = 60,12 \frac{mol}{h} \times \left[1,6 \times 10^{-3} \frac{Kj}{mol \text{ } ^\circ C} \right] \times (48 - 25) ^\circ C = 2,21 \frac{Kj}{h}$$

Nota: La capacidad calorífica del material activo (LABSA), se encuentra reportado en el apéndice B, Tabla B.1.

Aplicando la misma metodología de cálculo se tiene que el resto de las entalpías del oxígeno, nitrógeno y LAB, los cuales se encuentran reportados en la tabla 4.11.

Una vez conocidas las entalpías totales de entrada y salida, así como también la entalpía de reacción, se tiene que al aplicar la ecuación 3.13 (primera ley de la termodinámica) el calor desprendido durante la reacción de sulfonación es de:

$$Q_{reactor} = 913,82 \frac{Kj}{h} + 262,5 \frac{Kj}{h} - 717,21 \frac{Kj}{h} - 10.221$$

$$Q_{reactor} = -10.659,50 \frac{Kj}{h}$$

1.3 Balance de masa y de energía del agua de enfriamiento.

En el apartado 1.2 y 1.3 se determinaron los calores desprendidos por cada uno de los equipos, ahora en éste nuevo ítem se determinara la masa de agua necesaria para absorber esa energía liberada.

Como estos cálculos están referidos al balance de masa teórico de la planta piloto, lo ideal era no registrar ninguna variable experimental, por ende se tomaron como temperaturas de entrada y salida del agua, las reportadas en la data sheet de los equipos de la planta de sulfonación.

- **Temperatura media del agua de enfriamiento, entre la entrada y salida del reactor 16R1.**

Empleando la ecuación (3.11) y sabiendo que la temperatura de entrada del agua de enfriamiento al reactor según la data sheet es 30°C y su temperatura de salida es de 32°C, se tiene que:

$$T_{media, 11} = \frac{30^{\circ}C + 32^{\circ}C}{2} = 31^{\circ}C = 304 K$$

- **Cálculo del flujo másico y molar de agua de enfriamiento en la chaqueta del reactor R1.**

Al despejar de la ecuación 3.10 la masa de agua de enfriamiento, y sabiendo además que la capacidad calorífica del agua se encuentran en la figura B.1 del apéndice B, se tiene que la masa de agua de enfriamiento que debe circular por la chaqueta del reactor es de:

$$m_{agua} = \frac{10.659,50 \frac{Kj}{h}}{4,18 \frac{Kj}{Kg^{\circ}C} \times (32 - 30)^{\circ}C} = 1.307,50 \frac{Kg}{h}$$

El flujo molar de agua se determina usando la ecuación (3.1), por lo tanto se tiene que:

$$m_{H_2O} = 72.850,86 \frac{mol}{h}$$

APÉNDICE C: CÁLCULOS DE CALIBRACIÓN DE ROTÁMETROS.

Utilizando la ecuación 3.14 se calculó el flujo volumétrico. Para un caudal medido de 4 gal/h, se mediaron 3 tiempos para llenar un volumen de 40mL, como se muestra a continuación:

$$q = \frac{40\text{mL}}{10,45\text{s}}$$

$$q = 3,83 \frac{\text{mL}}{\text{s}} \times \frac{1\text{L}}{1000\text{mL}} \times \frac{1\text{gal}}{3,78\text{L}} \times \frac{3600\text{s}}{1\text{h}} = 3,65 \frac{\text{gal}}{\text{h}}$$

En la siguiente tabla se muestran los resultados para el resto de los tiempos.

Tabla C.1: Caudal calculado a partir de datos experimentales.

Caudal medido (gal/h)	Tiempo (seg)	Volumen (mL)	Caudal calculado (gal/h)	Caudal promedio (gal/h)
4	10,45	40	3,64	3,65
	10,40		3,66	
	10,50		3,62	
6	7,10	40	5,36	5,37
	7,00		5,44	
	7,20		5,29	
8	6,64	50	7,17	7,26
	6,53		7,29	
	6,50		7,32	
10	6,45	60	8,85	8,88
	6,36		8,98	
	6,50		8,79	

APÉNDICE D: CÁLCULOS DE LA CALIBRACIÓN DE LOS TERMÓMETROS.

1. DATOS PARA LA CALIBRACIÓN DE TERMÓMETROS ASTM 54C

- Características del patrón certificado

Marca: AZONIX
Modelo: A1011-XX-XX-RT41
Apreciación, r_p : 0,1 °C
Incertidumbre de calibración, U 0,05°C

- Características del termómetro a calibrar

Marca: THERMCO
Modelo: 54C
Rango: (20 - 100,6) °C
Apreciación, r_i : 0,2°C

A partir de estos datos y de las mediaciones mostradas en la tabla D.1 se procedió a realizar los cálculos respectivos.

2. Calculo de la incertidumbre.

Tabla D.2: Incertidumbre asociada a la dispersión de las lecturas calculadas a partir de la desviación típica.

	VIM=40	VIM=60	VIM=80	VIM=100
u_{sp}	0	0	0	0
u_{si}	0,001	0,001	0,001	0,001

Tabla D.1: Datos para estimar la incertidumbre asociada a la dispersión.

Valor del mensurado VIM	Lectura del Patrón LP	Número de medidas	Lectura del Termómetro LI	Media, t	Desviación Estándar, s
40	40	1	39,951	39,952	0,001
		2	39,953		
		3	39,952		
		4	39,952		
		5	39,952		
60	60	1	59,963	59,962	0,001
		2	59,962		
		3	59,962		
		4	59,961		
		5	59,962		
80	80	1	80,087	80,086	0,001
		2	80,086		
		3	80,086		
		4	80,085		
		5	80,086		
100	100	1	99,871	99,871	0,001
		2	99,872		
		3	99,871		
		4	99,871		
		5	99,870		

- *Incertidumbre asociada a la resolución de los termómetros.*

Si el valor del termómetro produce una indicación X dada, puede localizarse con igual probabilidad en cualquier intervalo $X - r/2$ a $X + r/2$. Entonces la magnitud X es descrita mediante la distribución triangular en la que $a=r/2$, siendo el componente de la incertidumbre.

Utilizando la ecuación 3.20 y 3.21 se determinó las incertidumbres respectivas:

$$U_{rp} = \frac{1}{\sqrt{12}} \times 0,1 = 0,0288$$

$$U_{ri} = \frac{1}{\sqrt{12}} \times 0,2 = 0,0577$$

- *Incertidumbre combinada.*

Se utilizó la ecuación 3.22 para determinar las incertidumbres respectivas:

Tabla D.3: Incertidumbre combinada de las lecturas calculadas a partir de la incertidumbre asociada.

	VIM=40	VIM=60	VIM=80	VIM=100
U_c	0,0645	0,0645	0,0645	0,0645

- *Incertidumbre expandida.*

Se utilizó la ecuación 3.18 y un valor de k igual a 2 para un nivel de confianza del 95% para determinar las incertidumbres respectivas:

Tabla D.4: Incertidumbre expandida de las lecturas calculadas a partir de la incertidumbre combinada.

	VIM=40	VIM=60	VIM=80	VIM=100
U	0,1291	0,1291	0,1291	0,1291

- *Error sistemático y total.*

Se utilizó la ecuación 3.16 para determinar el error sistemático y el error total es la suma del error sistemático más la incertidumbre expandida.

Tabla D.5: Valores de los errores sistemático y total.

	VIM=40	VIM=60	VIM=80	VIM=100
 EA 	0,048	0,038	0,086	0,129
 EA + U 	0,1771	0,1671	0,2151	0,2581

En la tabla D.6 se muestra los resultados de la calibración de los termómetros usados en la planta piloto de sulfonación.

Tabla D.6: Calibración de termómetros ASTM 54C

Valor del mensurado	Incertidumbre combinada	Incertidumbre expandida	Error Sistemático	Error total	Error máximo permitido	Resultado
VIM (°C)	u_c (°C)	U (°C)	$ EA $ (°C)	$ EA + U $ (°C)	EMP (°C)	
40	0,0646	0,1291	0,0480	0,1771	0,2	Conforme
60	0,0646	0,1291	0,0380	0,1671	0,3	Conforme
80	0,0646	0,1291	0,0860	0,2151	0,3	Conforme
100	0,0646	0,1291	0,1290	0,2581	0,3	Conforme

Tabla D.7: Especificaciones para termómetros, errores máximos permitidos.

Rango °C	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1	2	5 a 10
-58 a -5	--	0,10	0,2	0,3	0,4	0,5	1	2	3
-5 a 60	0,02	0,04	0,1	0,15	0,2	0,5	0,7	1	2,5
60 a 110	--	0,04	0,15	0,25	0,3	0,5	1	1,5	3
110 a 210	--	0,10	0,2	0,3	0,5	1	1,5	2	4
210 a 310	--	--	--	0,5	0,5	1,5	2	3	5
310 a 410	--	--	--	1,0	1,0	2	2,5	4	7
410 a 625	--	--	--	--	--	--	3	6	10
625 a +t	--	--	--	--	--	--	--	6	10

Fuente: norma Covenin 1899:1995