Universidad de Carabobo
Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología
Departamento de Química

SULFONACIÓN DE ALQUILBENCENO LINEAL DE ALTO PESO MOLECULAR EMPLEANDO UN REACTOR DE PELÍCULA FINA.

Ricardo J. Girón P.
Tutor Empresarial: Lic. Alexis Escobar
Tutor Académico: Dr. Juan C. Pereira

Octubre, 2013

Universidad de Carabobo
Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología
Departamento de Química

SULFONACIÓN DE ALQUILBENCENO LINEAL DEL ALTO PESO MOLECULAR EMPLEANDO UN REACTOR DE PELÍCULA FINA.

Trabajo Especial de Grado presentado ante la ilustre Universidad de Carabobo para optar por el título de Licenciado en Química

Desarrollado en Industrias Venoco C.A

Tutor empresarial: Lic. Alexis Escobar

Tutor académico: Dr. Juan C. Pereira

“Nunca consideres el estudio como una

obligación, sino como una oportunidad para

penetrar el bello y maravilloso mundo del saber”

Albert Einstein (1879-1955†)

DEDICATORIA

A Dios todo poderoso, por haberme dado la vida y por permitirme el haber llegado hasta este momento tan importante de formación profesional.

A la Virgen del Socorro, por acompañarme, cuidarme y por darme la paciencia necesaria para resolver todos los obstáculos que se me presentaban en mi formación profesional.

A mis padres y hermanos por su apoyo incondicional y por compartir conmigo buenos y malos momentos en esta etapa de mi vida.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios por permitirme vivir esta grandiosa experiencia que vive un estudiante universitario, por las personas que conocí en el transcurso de mi carreray por darme la fortaleza de seguir el día a día.

A mis tutores, Dr. Juan Carlos Pereira y al Lic. Alexis Escobar, quienes me guiaron durante todo el desenvolvimiento de este trabajo, gracias por su apoyo, consejos y tiempo invertido.

Al personal de Laboratorio Central de Venoco, que hicieron de mi estadía un tiempo muy ameno, gracias por sus ayudas y consejos.

A mi bella madre gracias, por pasar esas largas noches de estudios a mi lado, por darme ánimos y por acompañarme en mi formación profesional.

A mi linda hermana por estar allí cuando más la necesitaba.

Ya mis amigos y colegas con quieres compartí grandes momentos de alegría en el transcurso de la carrera.

Ricardo Girón

ÍNDICE DE CONTENIDO

DEDICATORIA..... iv
AGRADECIMIENTO..... v
ÍNDICE DE FIGURAS..... ix
ÍNDICE DE TABLAS..... xii
ÍNDICE DE REACCIONES..... xiii
ÍNDICE DE ECUACIONES..... xiv
RESUMEN..... xv
INTRODUCCIÓN..... 1

CAPÍTULO I. EL PROBLEMA..... 3
Planteamiento del problema..... 3
Objetivos de la investigación..... 4
Objetivo general..... 4
Objetivos específicos..... 4
Justificación del trabajo..... 5

CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO..... 6
Antecedentes de la investigación..... 6
Bases teóricas..... 8
La empresa..... 8
Nombre y ubicación de la empresa..... 8
Información corporativa de la empresa..... 8
Misión..... 9
Visión..... 10
Valores..... 10
Sulfonación..... 10
Agentes sulfonantes..... 13
Ácido sulfónico de alquilbenceno lineal (LABSA)..... 15

Tensoactivos aniónicos…… 15
Tecnología de sulfonación…… 16
Reactor de película fina……... 18
Transferencia de calor…… 19
Intercambiador de calor…….. 20
Clasificación de intercambiadores de calor…… 20
Condiciones y composiciones favorables para el proceso de sulfonación y obtención de LABSA…… 24

CAPÍTULO III. MARCO METODOLÓGICO……. 25
Metodología……... 25
Descripción de las características fisicoquímicas del HAL 27 proveniente de la planta de química de Industrias Venoco……. 25
Determinación de las condiciones más favorables para convertir el HAL 27 en LABSA de alto peso molecular…….. 29
Sintesis del LABSA de alto peso molecular a portir del HAL 27, utilizando SO_3 como agente de sulfonación……. 30
Caracterización del producto sintetizado mediante los distintos métodos como la materia activa, valor ácido, ácido sulfúrico libre, materia no sulfonable, humedad y color Klett……. 30

CAPÍTULO IV. DISCUSIÓN DE RESULTADOS..... 36
Descripción de las características fisicoquímicas del HAL 27……. 36
Determinación de las condiciones más favorables para convertir el HAL 27 en LABSA de alto peso molecular……. 40
Síntesis del LABSA de alto peso molecular a partir del HAL 27 utilizando SO_3 como agente de sulfonación……. 54
Caracterización del producto sintetizado…….. 55

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES…….. 59

BIBLIOGRAFÍA……. 61

APÉNDICE A……. 66

A.1. Determinación del peso molecular de cada isómero presente en el HAL 27…… 66

A.2. Determinación del peso molecular promedio del HAL 27……. 66

A.3. Determinación de la relación molar SO_3/HAL27…… 67

A.4. Determinación del balance de masa del ácido sulfónico……. 68

A.5. Determinación de la materia activa……... 69

A.6. Determinación del valor ácido y H_2SO_4 libre……..... 69

A.7. Determinación de la materia no sulfonable……..... 70

A.8. Diagrama de flujo para el proceso de sulfonación que muestra la forma de calcular las entalpias de los componentes que entran y salen en el reactor……... 71

A.9. Determinación del calor generado por el reactor…… 72

A.10. Determinación del calor absorbido por el H_2O…….. 72

APÉNDICE B……. 74

B.1. Isómeros presentes en el HAL 27 con su peso molecular y con su porcentaje de área…… 74

B.2. Condiciones de operación para el 1er experimento en el reactor de película fina…….. 75

B.3. Condiciones de operación para el 2do experimento en el reactor de película fina…….. 76

B.4. Condiciones de operación para el 3er experimento en el reactor de película fina……. 77

B.5. Condiciones de operación para sulfonar el HAL 27 en el reactor de película fina……. 78

ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1: Agentes sulfonantes comercialmente utilizados…… 13
Figura 2: Obtención del trióxido…… 14
Figura 3: Posible representación de la molécula de SO_3……..... 14
Figura 4: Resonancia electrónica de la molécula de SO_3……. 14
Figura 5: Ejemplo de un tensioactivo aniónico con una cadena alquílica lineal de 12 átomos de carbono……. 16
Figura 6: Reactor de película fina (vista frontal y superior)……. 18
Figura 7: Transferencia de calor……... 19
Figura 8: Flujo en paralelo……..... 21
Figura 9: Flujo en contraflujo……..... 21
Figura 10: Flujo cruzado mezclado y no mezclado…… 22
Figura 11: Intercambiador de calor de doble tubo……..... 22
Figura 12: Intercambiador de calor de tubo y coraza…… 23
Figura 13: Intercambiador de calor tipo espiral…….. 23
Figura 14: Cromatógrafo de gases utilizado para caracterizar el HAL 27……. 26
Figura 15: Densímetro digital utilizado el HAL 27…….. 27
Figura 16: Colorímetro utilizado para determinar el color ASTM del HAL 27……... 27
Figura 17: Equipo utilizado para determinar la viscosidad a 40ºC del HAL 27…… 28
Figura 18: Montaje para la determinación del punto de inflamación del HAL 27……..... 29
Figura 19: Equipo utilizado para la determinación de la materia activa del LABSA…… 32
Figura 20: Equipo utilizado para la determinar del valor ácido y el porcentaje de H2SO4 libre…….. 33

Figura 21: Montaje para la extracción de la materia no sulfonable……. 34
Figura 22: Equipo para la determinación de la humedad por el método de Karl-Fischer…….. 34
Figura 23: Equipo para la determinación del color Klett del LABSA….. 35
Figura 24: Cromatograma del HAL 27 por FID……... 37
Figura 25: Isómeros presentes en el HAL 27 por espectroscopia de masa…… 37
Figura 26: Ejemplo de un isómero del HAL 27 con una cadena alquílica lineal de 14 átomos de carbonos…… 38
Figura 27: Escala de color por método ASTM D-1500……..... 39
Figura 28: Materia activa versus la relación molar SO_3/HAL27 sin el paso continúo de agua al reactor……..…… 42
Figura 29: Valor ácido versus la relación molar SO_3/HAL27 sin el paso continúo de agua al reactor……. 43
Figura 30: Porcentaje de H_2SO_4 libre versus la relación molar SO_3/HAL27 sin el paso continúo de agua al reactor……..... 44
Figura 31: Ácido disulfonado……..... 44
Figura 32: Materia no sulfonable versus la relación molar SO_3/HAL27 sin el paso continúo de agua al reactor…… 45
Figura 33: Humedad versus la relación molar SO_3/HAL27 sin el paso continúo de agua al reactor……..... 46
Figura 34: Materia activa versus la relación molar SO_3/HAL27 con el paso continúo de agua al reactor…….. 47
Figura 35: Valor ácido versus la relación molar SO3/HAL27 con el paso continúo de agua al reactor……..... 48
Figura 36: Porcentaje de H_2SO_4 libre versus la relación molar SO_3/HAL27 con el paso continúo de agua al reactor……..……..... 48
Figura 37: Materia no sulfonable versus la relación molar SO_3/HAL27 con el paso continúo de agua al reactor…….. 49
Figura 38: Humedad versus la relación molar SO_3/HAL27 con el paso

continúo de agua al reactor ……..... 50
Figura 39: Materia activa versus concentración porcentual SO_3 (v/v) sin el paso continúo de agua al reactor..……... 52
Figura 40: Valor ácido versus concentración porcentual SO_3 (v/v) sin el paso continúo de agua al reactor ……. 52
Figura 41: Porcentaje de H_2SO_4 libre versus concentración porcentual SO_3 (v/v) sin el paso continúo de agua al reactor…… 53
Figura 42: Materia no sulfonable versus concentración porcentual SO_3 (v/v) sin el paso continúo de agua al reactor…… 53
Figura 43: Humedad versus concentración porcentual SO_3 (v/v) sin el paso continúo de agua al reactor ……..... 54
Figura 44: Estabilización y maduración del LABSA de alto peso molecular…… 56
Figura 45: Diferencia de color entre el LAB con el HAL 27……..... 58

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Reactores que cumplen con el proceso de sulfonación……. 17
Tabla 2: Evaluación de las características fisicoquímicas del HAL 27… 38
Tabla 3: Experimentos realizados con distintas condiciones de trabajo. 41
Tabla 4: Determinación de las condiciones más favorables para sulfonar el HAL 27 sin el paso continúo de agua al reactor con un caudal constante de SO_3/Aire de 20 L/h …….. 42
Tabla 5: Determinación de las condiciones más favorables para sulfonar el HAL 27 con el paso continúo de agua al reactor con un caudal constante de SO_3/Aire de 20 L/h……..... 46
Tabla 6: Determinación de las condiciones más favorables al diluir la concentración del SO3 con aire del proceso sin el paso continúo de agua al reactor manteniendo fijo los caudales del HAL 27 a 0,5 gal/h y SO_3/Aire a 20 L/h…….. 51
Tabla 7: Condiciones de operación para obtener el LABSA de alto peso molecular…….. 55
Tabla 8: : Caracterización y comparación del LABSA de alto peso molecular a partir del HAL 27 con el LABSA obtenido en planta y con las especificaciones estándar en detergentes…… 57

ÍNDICE DE REACCIONES

Reacción 1: Formación de H_2SO_4 por exceso de SO_3…….. 44

Reacción 2: Proceso de estabilización del LABSA de alto peso molecular…… 56

Reacción 3: Proceso de maduración del LABSA de alto peso molecular…… 56

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1: Determinación del peso molecular de cada isómero presente en el HAL 27……..... 66
Ecuación 2: Determinación del peso molecular promedio del HAL 27. 66
Ecuación 3: Determinación de la relación molar SO_3/HAL27……. 67
Ecuación 4: Determinación del balance de masa del ácido sulfónico… 68
Ecuación 5: Determinación de la materia activa…… 69
Ecuación 6: Determinación del valor ácido en el LABSA…… 69
Ecuación 7: Determinación del porcentaje de H_2SO_4 libre en el LABSA……... 69
Ecuación 8: Determinación del porcentaje de materia no sulfonable…. 70
Ecuación 9: Determinación de las entalpias de los componentes que entran y salen en el reactor……. 71
Ecuación 10: Determinación del calor generado por el reactor…….. 72
Ecuación 11: Determinación del calor absorbido por el H_2O…….. 72

Universidad de Carabobo
Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología
Departamento de Química

SULFONACIÓN DE ALQUILBENCENO LINEAL DE ALTO PESO MOLECULAR EMPLEANDO UN REACTOR DE PELÍCULA FINA

Autor: Ricardo J. Girón P.
Tutor Académico: Dr. Juan Carlos Pereira
Tutor Empresarial: Lic. Alexis Escobar

RESUMEN

El ácido sulfónico de alquilbenceno lineal (LABSA) es ampliamente utilizado a nivel mundial para la elaboración de detergentes sintéticos, formulación de pesticidas agrícolas, emulsiones para fluidos lubricantes, entre otros. Es por ello, que en esta investigación se planteó como objetivo general estudiar las condiciones de operación para sintetizar el ácido sulfónico (LABSA) de alto peso molecular a partir de un alquilbenceno lineal pesado (HAL 27) empleando un reactor de película fina, utilizando trióxido de azufre (SO_3) como agente sulfonante. Para ello, primero se caracterizó el HAL 27 por medio de las distintas normas de calidad que rige la Industrias Venoco, como la cromatografía (NVE 120-P), gravedad especifica (ASTM D-4052), color ASTM (ASTM D-1500), viscosidad a 40ºC (ASTM D-445) y punto de inflamación (ASTM D-93, una vez caracterizado el HAL 27 se procedió a determinar las condiciones más favorables para sulfonar el HAL 27 a partir de las variables más significativas en el proceso de sulfonación como: la relación molar SO_3/HAL 27, temperatura de agua de enfriamiento y la dilución del SO_3 con el aire de proceso. Determinando que las condiciones para sulfonar el HAL 27 en el reactor de película fina es a una relación molar de 6,51 sin el paso constante de agua al reactor y con una concentración de SO_3 de 6% (v/v), dando una materia activa de (91,42±0,01)%.

Universidad de Carabobo
Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología
Departamento de Química

SULFONACIÓN DE ALQUILBENCENO LINEAL DE ALTO PESO MOLECULAR EMPLEANDO UN REACTOR DE PELÍCULA FINA

ABSTRACT

The linear alkylbenzene sulfonic acid (LABSA) is widely used worldwide for the production of synthetic detergents, agricultural pesticide formulation, emulsions for lubricating fluids, among others. This is why in this research was presented as general objective to study the operating conditions to synthesize sulfonic acid (LABSA) high molecular weight from a heavy linear alkyl (HAL 27) using a thin film reactor using sulfur trioxide (SO_3) as sulfonating agent. To do this, we first characterized the HAL27 through different quality standards governing by Industrias Venoco, as chromatography (NVE 120-P), specific gravity (ASTM D -4052), color (ASTM D-1500), viscosity at 40°C (ASTM D-445) and flash point (ASTM D-93), once the HAL 27 was characterized, we proceeded to determine the most favorable conditions for sulfonating it from the most significant variables in the sulfonation process as SO_3/HAL 27 molar ratio, cooling water temperature and the SO_3 dilution with the process air. Determining that the conditions for sulfonating the HAL 27 in the thin-film reactor are at 6,51 molar ratio without the constant passage of water to reactor and a SO_3 concentration of 6% (v/v), obtaining an (91,42±0,01)% of material active.

INTRODUCCIÓN

La fabricación de los alquilbencenos sulfonatos, específicamente el tetrapropilenbenceno sulfonato se inició en 1959, satisfaciendo el 65% de la demanda de detergentes en el mercado mundial (Jakobi, G., Lohr, A. (1987)). Sin embargo, numerosas investigaciones mostraron que la biodegradación de este tensioactivo se hacía muy lenta por la presencia del carbono terciario, es decir, una ramificación de la cadena lateral. Para resolver estos problemas, en 1960, la industria de los detergentes bajo la amenaza de los reglamentos y de las leyes, desarrollo procesos de producción de los alquilatos lineales que conducen a los llamados ácidos sulfonicos de alquilbencenos lineales (LABSA) biodegradables (Salager, J. (2004)).

Para su obtención se hace reaccionar el alquilbenceno lineal (LAB), el cual, es un producto que se obtiene de la alquilación de las olefinas lineales con benceno en presencia de ácido fluorhídrico (HF) como catalizador, con un agente sulfonante.

Esta reacción de sulfonación se lleva a cabo en un reactor de película fina. El líquido (LAB) resbala por la pared del tubo entrando en contacto con el gas (agente sulfonante) que fluye a contracorriente. Debido que esta reacción es altamente exotérmica se hace pasar continuamente agua en contra flujo a través del reactor. Las variables que se deben controlar para obtener un LABSA de buena calidad son la proporción molar del agente

sulfotante/LAB, el agua de enfriamiento y la concentración del agente sulfonante en el aire de proceso (Groot W. (1991)).

Por lo tanto, al ser el LABSA el de mayor demanda a nivel mundial y por ser Industrias Venoco la mayor productora a nivel nacional de LABSA a partir del LAB, ella cuenta actualmente con una planta piloto de sulfonación para estudiar una nueva línea de LABSA, por el cual, es el propósito de esta investigación estudiar las condiciones de operación para sintetizar el ácido sulfónico (LABSA) de alto peso molecular a partir de un alquilbenceno lineal pesado (HAL 27) empleando un reactor de película fina basada en la tecnología Venoco (Manual de estándares de proceso de sulfonación (2010).

CAPÍTULO I

EL PROBLEMA

Planteamiento del problema

El ácido sulfónico de alquilbenceno lineal (LABSA), fue desarrollado debido a la necesidad de sustituir al dodecilbenceno ramificado (DDB), ya que en su forma ramificada presenta una zona lipofílica formada por varias cadenas de carbono impidiendo que los microorganismos encargados de degradar la materia orgánica pudieran actuar sobre él. Esto provoca problemas debido a la acumulación de espumas que impiden el adecuado intercambio de oxígeno entre la atmósfera y el medio acuático, provocando una disminución del nivel del oxígeno en el agua y como consecuencia, la muerte de diversas especies (Eichhorn, P. (2001)).

Es por ello, que al poseer una cadena lineal en lugar de una ramificada el LABSA es más útil como detergente, emulsivo y aditivo para aceite lubricante, entre otros (Kirk R. Othmer D. (1963)), pero conscientemente de la amplia demanda e importancia de producción de este ácido sulfónico para Industrias Venoco, por ser la principal productora a nivel nacional de este producto a partir del LAB nace la interrogante de las propiedades y ventajas que pueden cumplir si se estudian los otros alquinbencenos lineales que la Industria produce, como es el caso del alquilbenceno lineal de alto peso molecular (HAL 27) que se utilizará para esta investigación ya que él es un subproducto que se obtiene en la destilación durante el proceso de

fabricación del LAB. Lo que se traducirá después en una amplia gama de surfactantes, específicos e innovadores para diferentes aplicaciones y productos orientados a satisfacer las necesidades del consumidor.

Objetivos de la investigación

Objetivo General

Estudiar las condiciones de operación para sintetizar el ácido sulfónico (LABSA) de alto peso molecular a partir de un alquilbenceno lineal pesado (HAL 27) empleando un reactor de película fina.

Objetivos Específicos

- Describir las características fisicoquímicas del HAL 27 proveniente de la planta de química de Industrias Venoco.

- Determinar las condiciones más favorables para convertir el HAL 27 en LABSA de alto peso molecular.

- Sintetizar el LABSA de alto peso molecular a partir del HAL 27 utilizando trióxido de azufre (SO_3) como agente de sulfonación.

- Caracterizar el producto sintetizado mediante los distintos métodos como la materia activa, valor ácido, ácido sulfúrico libre, materia no sulfonable, humedad y color Klett.

Justificación de la investigación

Debido que el ácido sulfónico de alquilbenceno lineal es el surfactante o ingrediente activo más usado actualmente por ser amigable en el medio ambiente. El objetivo de la investigación es estudiar las condiciones de operación para sintetizar el ácido sulfónico (LABSA) de alto peso molecular a partir de un alquilbenceno lineal pesado (HAL 27) empleando un reactor de película fina, diferente al LABSA de bajo peso molecular producido actualmente por industria. Para así, después de conocer sus condiciones, desarrollar nuevos productos, ampliando la gama de producción del LABSA.

Por otra parte, la presente investigación representara una ventaja y un beneficio para Industria Venoco C.A., por ser el principal fabricante de ácido sulfónico de alquilbenceno lineal a nivel nacional. Lo cual a su vez, beneficiará a la comunidad en general, brindándoles productos de calidad, y específicamente seleccionados para satisfacer cada una de sus necesidades, en cuanto a materia de surfactantes.

Desde el punto de vista académico es de gran relevancia para la Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología - Universidad de Carabobo. Ya que permitirá ampliar y profundizar conocimientos relacionados con la caracterización de alquilbencenos y ácidos fenilsulfónicos así como la obtención del ácido fenilsulfónico. A su vez, los resultados obtenidos en esta investigación sirven como base para futuras investigaciones desarrolladas en la FACYT, relacionados con los fenómenos interfaciales que originan estos surfactantes alquil-aromáticos de alto peso molecular.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

Antecedentes de la investigación

Martínez y Sellie (1998), realizaron un mejoramiento del proceso de sulfonación, utilizando el dodecilbenceno (DDB), como producto principal y controlando las variables que influyen en el proceso, como es la relación molar SO_3/DDB, concentración de SO_3 y flujo de DDB que se lleva a cabo en la empresa Colgate-Palmolive C.A. En este trabajo sirvió de ayuda debido a que abordan el tema, desde lo más general hasta lo más detallado de las variables del proceso de sulfonación, para obtener el ácido sulfónico utilizando el trióxido de azufre.

Fernández y Mejías (2002), diseñaron una planta piloto para producir ácido sulfónico a partir de alquilato pesado lineal. Estudiaron las variables que influyen para la obtención del ácido sufónico, partiendo de un alquilato pesado lineal mediante una síntesis de sulfonación y finalmente obtener las condiciones más favorables para convertir el alquilato en ácido bencenosulfónico. Concluyeron que las condiciones óptimas para la reacción de sulfonación deben estar a una temperatura de 45 ºC, con un tiempo de reacción de 45 min y de óleum de 30 %; obteniéndose un porcentaje de materia activa de 86 %. Este diseño, es de gran importancia ya que sirvió como base para entender el comportamiento del alquilato pesado frente al óleum como agente sulfonante.

Torres J. y col. (2008), estudiaron la sulfonación con trióxido de azufre (SO_3) de ésteres metílicos fabricados mediante una transesterificación de la estearina hidrogenada de palma. La generación del agente sulfonante (SO_3) mediante calentamiento, agitación y burbujeo de nitrógeno sobre óleum permitió establecer las condiciones de procesamiento. La materia prima se caracterizó mediante cromatografía de gases y espectroscopia infrarroja, y a través de titulaciones volumétricas se determinó el porcentaje de materia activa y del ácido sulfúrico contenido en el producto. Se determinaron el aceite libre mediante extracciones con éter de petróleo, y la coloración mediante espectrofotometría (420 nm). Las variables que tienen una influencia más determinante sobre las propiedades finales del producto son: el caudal de reactante líquido, la razón molar SO_3/metiléster, la fracción molar de SO_3 (o el porcentaje volumétrico) en la corriente sulfonante y la temperatura del proceso. Este estudio, ayudo en definir cuáles son las variables que influyen en el proceso de sulfonación y entender cuál es su comportamiento sobre el porcentaje de materia activa, aceite libre, ácido sulfúrico y color por medio del color Klett.

Torres J. (2010), realizó una exploración de los procesos actuales de sulfonación de diversas materias primas, para determinar las condiciones generales del proceso, con el objetivo de presentar el estado del arte de los procesos de sulfonación para la fabricación de surfactantes anionicos. También realizaron una revisión bibliográfica haciendo énfasis en varios aspectos: tecnologías de sulfonación, reactores y condiciones de operación en el proceso de sulfonación, técnicas analíticas para el seguimiento de la reacción, los modelos matemáticos propuestos en la literatura científica para la sulfonación/sulfatación en absorbedores tubulares, patentamiento y publicaciones de la industria especializada en el área de la sulfonación. Este estudio, aporto las condiciones comúnmente utilizadas para la fabricación de tensioactivos derivados de compuestos orgánicos.

Coronado K. (2010), trabajo en la síntesis de surfactantes a partir de alquilbencenos lineales obtenidos por la reacción de Fiedel-Crafts de olefinas con intervalos de átomos de carbono entre C_{12}-$C_{18,}$ y su posterior sulfonación con óleum en la Industrias Venoco. Verificó la pureza de las olefinas utilizadas, por medio de una destilación a presión atmosférica y por cromatografía de gases. Los productos obtenidos que son los alquilbencenos lineales y los ácidos sulfónicos se caracterizaron sus propiedades por medio de los parámetros de calidad de la industria. Este trabajo, aporto los parámetros comúnmente utilizados para la caracterización del LABSA.

Bases teóricas

A los fines de la correcta interpretación es necesario definir la empresa en la que se realizó esta investigación, así como los conceptos involucrados en la síntesis y caracterización del ácido sulfónico de alquilbenceno lineal de alto peso molecular, obtenido por medio de un reactor de película fina.

La Empresa

Nombre y ubicación de la empresa:

Carretera Nacional Vía Araguita, Complejo Industrial Venoco. Guacara, Estado Carabobo.

Información corporativa de la empresa:

Industrias Venoco, C.A. (IVCA)

IVCA es la empresa holding del grupo de empresas Venoco. Constituye una organización cuyas empresas son coordinadas por sus directores

ejecutivos y trabajadores para la satisfacción de cada una de aquellas partes involucradas: clientes, accionistas, empleados y la comunidad, inspirados sobre los principios fundamentales de Venoco: contribuir a la industrialización de las principales materias primas nacionales, incrementar las exportaciones de productos no tradicionales y de este modo desarrollar una efectiva fortaleza tecnológica.

Química Venoco, C.A. (QVCA)

QVCA fue fundada en 1966 como la primera empresa petroquímica mixta donde el estado venezolano a través del INSTITUTO VENOZOLANO DE PETROQUÍMICA (IVP) se asoció con capitales privados venezolanos y extranjeros con el fin de desarrollar la industria petroquímica venezolana. En la medida que los mercados de exportación han migrado hacia detergentes biodegradables la producción de QVCA ha cambiado a fin de aumentar la disponibilidad de LAB y así abastecer a sus clientes tradicionales en la medida que éstos van cambiando la formulación de sus detergentes. En la actualidad QVCA tiene una capacidad de producción de 110.000 TM/año de Alquilbencenos (LAB), 60.000 TM/Año de Dodecilbencenos (DDB) entre otros. Adicionalmente produce solventes y otras especialidades petroquímicas. La constitución accionaría de la empresa es Industrias Venoco con 82,3% y Pequiven con 17,7%.

Misión

Venoco, teniendo como principio guía la satisfacción de las necesidades de sus clientes, promueve, opera y lideriza negocios rentables propios o en asociación dentro de la industria química, petroquímica, de lubricantes y sus actividades conexas orientadas al mercado nacional e internacional,

valiéndose de sus propios méritos y capacidades y de sus ventajas competitivas reales en tecnología y recursos humanos.

Visión

Venoco asume el reto de consolidarse como empresa líder, modelo de organización y gestión profesional, guiada por la moral y la ética, que atiende exitosamente a sus clientes en las áreas químicas y petroquímicas en los mercados nacional e internacional.

Valores

- ✓ Ética.
- ✓ Excelencia.
- ✓ Autenticidad.
- ✓ Proyecto Social.

Para conocer como es llevado a cabo el proceso de sulfonación es importante detallar los conceptos más relevantes en esta investigación;

Sulfonación

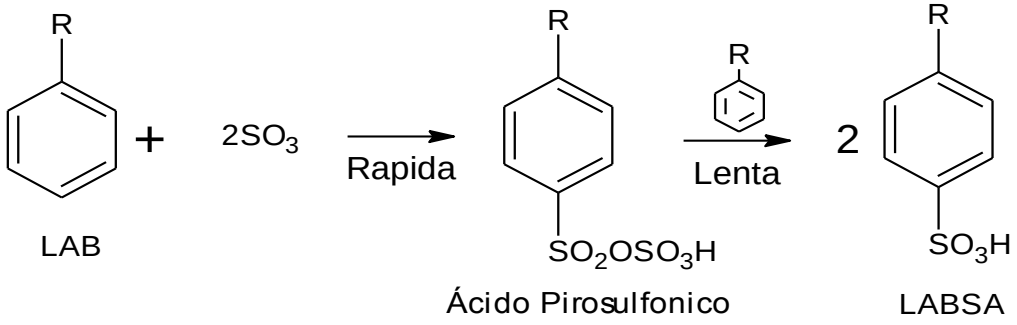
La sulfonación es el proceso por el cual se lleva a cabo la adición de un grupo sulfónico SO_3H a un átomo con capacidad de donar electrones, como un átomo de carbono o un átomo de nitrógeno, para obtener como resultado final el ácido sulfónico o ácido sulfámico, respectivamente. Este proceso se trata de una reacción electrofílica típica donde los átomos de oxígeno que rodean el átomo de azufre en la molécula de SO_3 presente en el agente sulfonante, deslocalizan los electrones, creando en el azufre un centro electrofílico. Este centro electrofílico reacciona fácilmente con densidades

electrónicas des localizadas, ubicándose en los puntos de máxima densidad electrónica. El ejemplo más común de este ataque se presenta en los compuestos aromáticos cuya alta densidad electrónicaπ, los hace susceptibles a un ataque electrofílico (Wade L. (1993)).

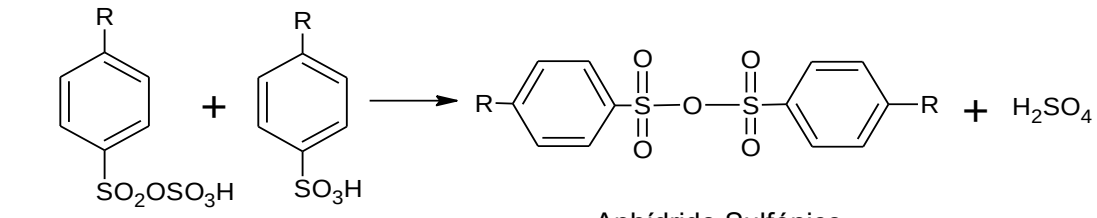
La reacción de sulfonación está dada por dos reacciones, una rápida y una lenta. En una primera reacción el alquilbenceno (LAB) reacciona con el SO_3 rápidamente para formar ácido pirosulfonico. Posteriormente, la corriente del ácido pirosulfonico y el exceso de LAB reaccionan lentamente para formar LABSA, siendo un proceso altamente exotérmico ($\Delta H < 0$), pero durante el proceso de sulfonación también se producen dos reacciones paralelas que originan subproductos no deseados: anhídrido sulfónico y sulfonas en exceso de LAB (Groot W. H. (1991)).

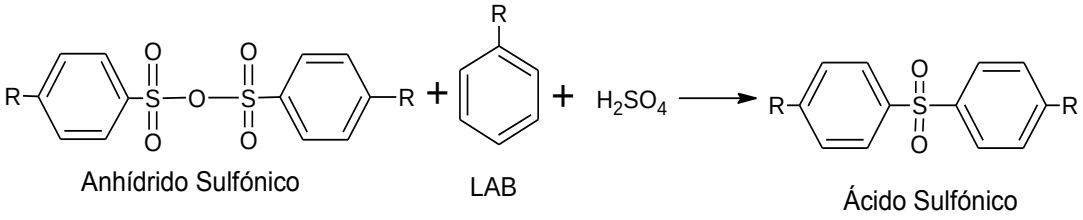
Las reacciones son las siguientes:

a) Obtención del LABSA



b) Subproductos no deseados





Anhídrido Sulfónico LAB Ácido Sulfónico

Las causas de la formación del anhídrido sulfónico son:

- Exceso molar de SO_3
- Corto periodo de residencia del trióxido en el reactor

Y las causas de formación de sulfonas viene dada por:

- Altas temperaturas
- Alta concentración de protones

Estos son los principales productos no deseados, pero aparte también se pueden formar olefinas, ácido disulfónico y productos oxidados, produciéndose por las causas nombradas arriba y provocando una coloración indeseada en el producto. Sin embargo estas reacciones no deseadas pueden ser reducidas al someter el producto sulfonado a un proceso de estabilización y maduración, el cual consiste en agregarle una pequeña cantidad de agua (aprox. 1%) al producto para después homogenizarlo y calentarlo a una temperatura de 70ºC aumentando el grado de conversión del LABSA (Groot W. H. (1991)).

A nivel industrial la sulfonación es un proceso ampliamente utilizado para la producción de tintes e intensificadores de color, medicinas, pesticidas e intermedios orgánicos (Foster N. (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 y Rivas (2004)). La doble compatibilidad de los compuestos sulfonados, les otorga propiedades surfactantes.

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.

Los Agentes sulfonantes comercialmente más utilizados son el, ácido clorosulfónico, ácido sulfúrico, óleum y mezcla de SO_3/aire (Figura 1) (Foster N. (1997)).

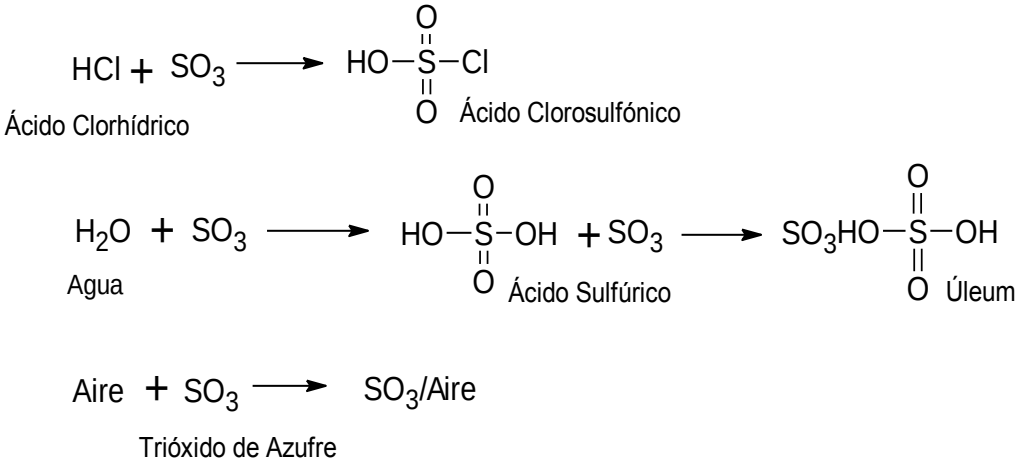


FIGURA 1: Agentes sulfonantes comercialmente utilizados

El SO_3 es el agente sulfonante de mayor uso a nivel industrial en comparación a los otros agentes por ser un reactivo electrofílico altamente agresivo que reacciona rápidamente al contacto con un compuesto orgánico

que contenga algún grupo donador de electrones, presenta un impacto ambiental relativamente bajo y lo más importante, sus productos son de más calidad y alta pureza, (Foster N. (1997)).

El SO_3 es un líquido incoloro a temperatura ambiente, se obtiene por reacción del dióxido de azufre con oxígeno molecular (Figura 2), es una reacción muy favorable termodinámicamente pero extremadamente lenta en ausencia de un catalizador. (Cotton F. y Wilkinson G. (1995))

$$S + O_2 \longrightarrow SO_2$$

$$SO_2 + \tfrac{1}{2} O_2 \xrightarrow{\text{catalizador}} SO_3$$

FIGURA 2: Obtención del trióxido de azufre.

El SO_3 cuando hace ebullición, las moléculas gaseosas que se forman son SO_3 plano (Figura 3) En fase gaseosa el SO_3 se comporta como una molécula apolar a pesar de la polaridad de sus enlaces. La mejor forma de interpretar estos enlaces es como un sistema π en el que intervienen los orbitales 3d del azufre dando lugar a tres estructuras resonantes equivalentes las cuales se presentan en la Figura 4 (Torres J. (2009)).

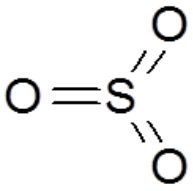


FIGURA 3: Posible representación de la molécula de SO_3

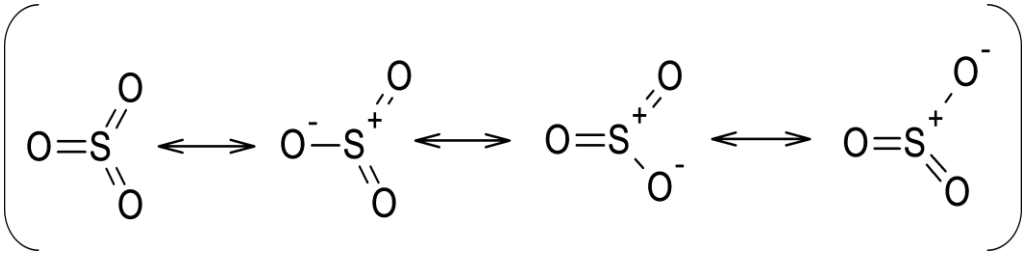


FIGURA 4: Resonancia electrónica de la molécula de SO3

Como se observa en la Figura 4, los tres enlaces sulfonilo S = O atraen la densidad electrónica y la alejan del átomo de azufre. La mayor electronegatividad del oxígeno, desplaza las nubes electrónicas hacia los átomos de oxígeno, generando un momento bipolar con dirección a estos átomos. No obstante la geometría plana de la molécula hace que el vector resultante del momento bipolar sea igual a cero (Wade L. (1993)). Este desplazamiento de las nubes electrónicas hacia el oxígeno, genera una deficiencia de electrones en al átomo de azufre, lo cual convierte la molécula en un poderoso agente electrofílico y un fuerte oxidante. El trióxido de azufre es un óxido muy ácido, que reacciona con agua para formar ácido sulfúrico (Rayner- Canham (2000); Torres J. (2009)).

Ácido sulfónico de alquilbenceno lineal (LABSA)

El LABSA es uno de los más utilizados en el mundo y se utiliza para la fabricación de detergentes a partir de tecnologías petroquímicas ampliamente establecidas por su comportamiento tensoactivo haciéndolo muy soluble en agua en el rango de cadena C_{10}-C_{15}. El máximo poder detergente y espumante corresponde a C_{12}-C_{13} a temperatura ambiente y C_{14} a 60 °C. Las mezclas tienden a producir mejores detergentes pero es más difícil producir polvos, especialmente por la higroscopicidad de los sulfonatos de alto peso molecular. Los alquil-benceno sulfonatos en C_9-C_{12} se usan como humectantes, los C_{12}-C_{13} como detergentes y espumantes, los C_{15}-C_{18} como agentes tensoactivos y emulsionantes por ejemplo de polimerización, formulaciones pesticidas, etc. (Kirk, R.; Othmer, D. (1963)).

Tensoactivos aniónicos

Son los tensoactivos más utilizados a escala mundial. Se diferencian del resto, ya que la zona polar de este tipo de sustancias está cargada

negativamente. El contraión (normalmente sodio, potasio o iones amonio) ejerce una escasa influencia sobre las propiedades superficiales de estas sustancias. Hoy en día este grupo polar negativo suele ser un grupo sulfato o sulfonato, como en el caso del sulfonato de alquilbenceno lineal (Ácido Sulfónico). Entre los tensoactivos aniónicos, el sulfonato de alquilbenceno Lineal (LAS) es uno de los más utilizados en el mundo. Él utiliza un proceso de fabricación a partir de tecnologías petroquímicas ampliamente establecidas. Su comportamiento tensoactivo se debe a su carácter anfipático, es decir, a la solubilidad diferente que poseen las dos partes principales que consta su molécula: una parte hidrófila que consiste en un grupo sulfónico polar (SO_3^-) unido al benceno en posición para; respecto a la parte hidrófoba, ésta consiste en una cadena alquílica lineal de longitud variable y a la que se une el anillo bencénico en distintas posiciones (Figura 5) (Myers, (2006)).

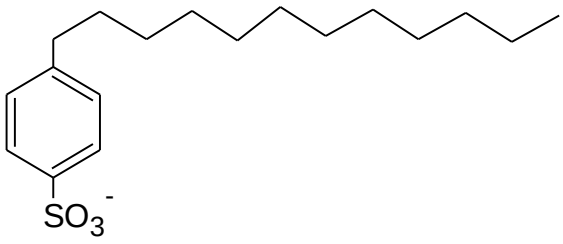


FIGURA 5: Ejemplo de un tensioactivo aniónico con una cadena alquílica lineal de 12 átomos de carbono.

Tecnología de sulfonación

La elección de una buena tecnología de sulfonación, (obtención LABSA) depende de muchos factores, pero el más importante es la elección del reactor ya que deben de cumplir con los siguientes requerimientos:

1. El líquido a sulfonar debe estar expuesto al trióxido de azufre el menor tiempo posible.

2. Eliminar el calor generado en la reacción, ya sea a temperatura muy alta o muy baja. Una temperatura alta produciría reacciones laterales con productos no deseados; a temperaturas bajas se aumenta la viscosidad en la mezcla.
3. Las cantidades de materia deben estar proporcionales, evitando el exceso de SO_3.

En la siguiente Tabla 1 se observan los tipos de reactores que cumplen con estos requerimientos (Gil, G (2011)).

Tabla 1: Reactores que cumplen con el proceso de sulfonación.

Fabricante	**Tipo de reactor**
Ballestra-Sulfurexsystem	Continuo de tanque agitado en cascada (CSTC)
Ballestra-Sulfurex F	Reactor de película fina
Chemithon impact jet reactor	Atomizes organic feed in SO_3/air
Chemithon falling film reactor	Reactor de película (FFR)
Mazzoni-Sulfo film reactor	Reactor multitubular de película
MeccanicheModerne falling film reactor	Reactor de película de tubo concéntrico
Lion Corporation T-O reactor system	Reactor de película

Reactor de película fina

Los reactores de película fina, 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 (Dabir B. y col (1996)).

Los reactores de película fina, 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 (Figura 6). La reacción de sulfonación de alquilbenceno lineal (LAB) es altamente exotérmica y rápida a medida que el alquilbenceno se va sulfonando, la viscosidad de la fase líquida va aumentando, dificultando los procesos de transferencia de masa y calor, 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 SO_3, va disminuyendo, siendo este tipo de reactor el ideal para este proceso de sulfonación.

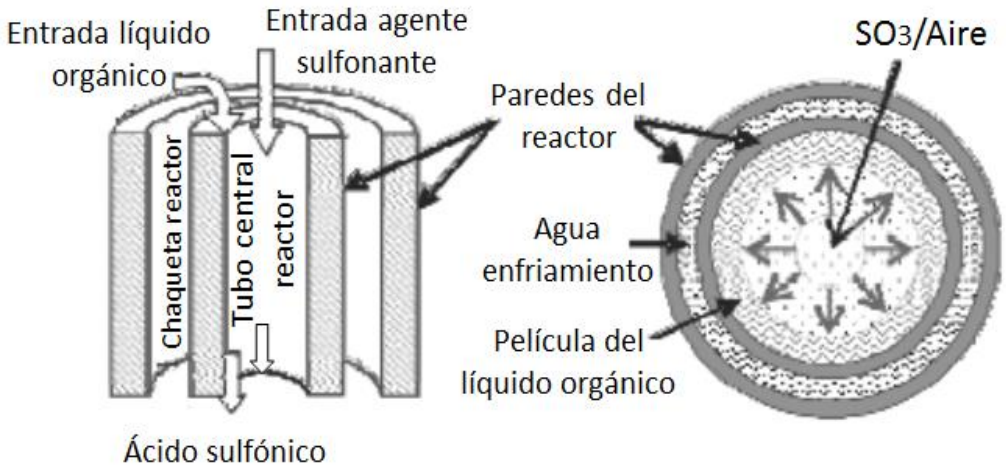


FIGURA 6: Reactor de película fina (vista frontal y superior).

Transferencia de calor

La transferencia de calor es el paso de energía térmica entre dos cuerpos que están en contacto a diferentes temperaturas se da desde el objeto de mayor temperatura hacia el de menos temperatura (Figura 7).

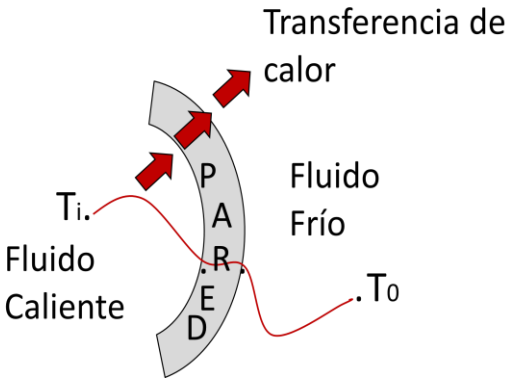


FIGURA 7: Transferencia de calor.

En consecuencia, la temperatura del primer objeto decrece mientras que la del segundo se incrementa. Los mecanismos de transferencia de calor son (Hewitt, G y col (1994)):

- Conducción: Consiste en la transferencia de calor de un cuerpo a otro con diferentes temperaturas, por ejemplo en dos líquidos que se encuentran a diferentes temperaturas, el calor del fluido caliente se transferirá al fluido frío. Debe existir siempre un gradiente de temperatura entre los dos lados del material para que exista conducción, de otro modo no habría transferencia de calor.

- Convección: Se da cuando un fluido entra en contacto con una superficie. Si existe un gradiente de temperatura entre los dos habrá un intercambio de calor. Existen dos formas de convección. La primera llamada convección forzada implica el uso de algún medio mecánico,

como una bomba o un ventilador, para provocar el movimiento del fluido y la convección libre o natural que es causada por un cambio en la densidad del fluido. Al aumentar la temperatura de un fluido su densidad cambia y provoca un movimiento natural del mismo que hace que el fluido siga intercambiando calor.

- Radiación: Es el término con el que se define la transferencia de calor en el espacio a través de ondas electromagnéticas. Si el espacio que atraviesan las ondas está vacío no habrá transformación de energía en forma de calor. Si hay algún cuerpo en ese espacio, la radiación podría ser transmitida, reflejada o absorbida por ese cuerpo. Solo la radiación absorbida aparecerá como calor.

Intercambiadores de calor

Es un equipo de transferencia de calor cuya función es cambiar la entalpía de una corriente. En otras palabras, un intercambiador transfiere calor entre dos o más corrientes de proceso a diferentes temperaturas (Yunus A. Cengel (2007)).

Clasificación de intercambiadores de calor

1. Arreglo de Flujo:

a. Flujo Paralelo: Los fluidos el frío y el caliente, entran en el intercambiador por el mismo extremo y se mueven en la misma dirección (Figura 8).

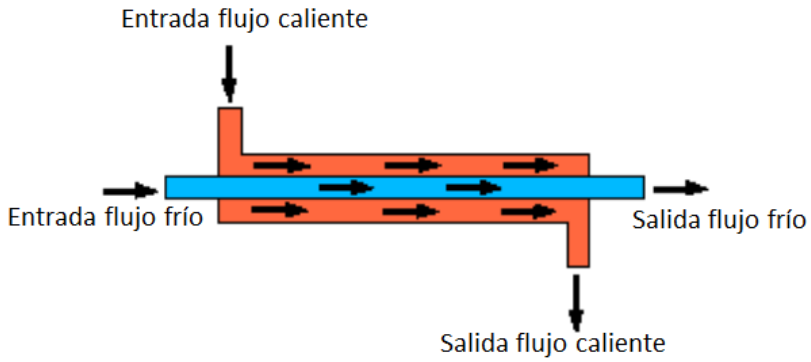


FIGURA 8: Flujo en paralelo.

b. Contraflujo: Los fluidos entran en el intercambiador por los extremos opuestos y fluyen en direcciones opuestas (Figura 9).

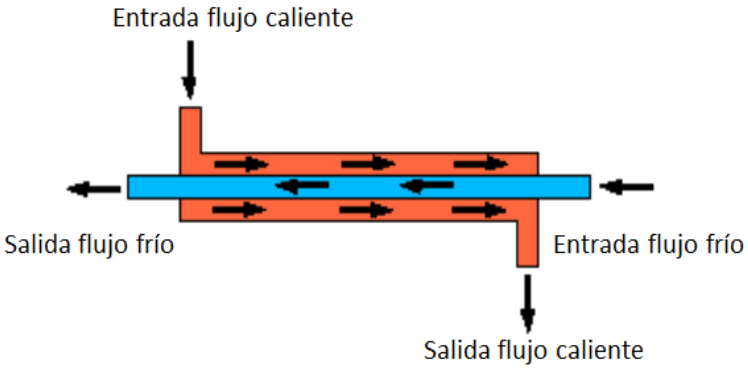


FIGURA 9: Flujo en contraflujo.

c. Flujo Cruzado: Los fluidos pueden circular en direcciones ortogonales entre sí, de manera que el flujo caliente y el flujo frío se cruzan. Se clasifican como: mezclado (uno de los fluidos fluye libremente en dirección ortogonal al otro sin restricciones) y no mezclado (se disponen unas placas para guiar el flujo de uno de los fluidos) (Figura 10).

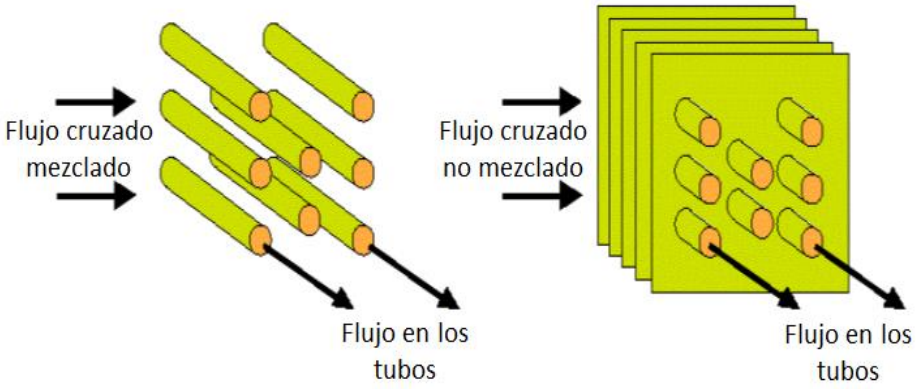


FIGURA 10: Flujo cruzado mezclado y no mezclado

2. Tipo de construcción:

a. Doble tubo (tubos concéntricos): Es uno de los diseños más simples, consiste básicamente de dos tubos concéntricos, en donde una corriente circula por dentro del tubo interior mientras que la otra circula por el ánulo formado entre los tubos (Figura 11).

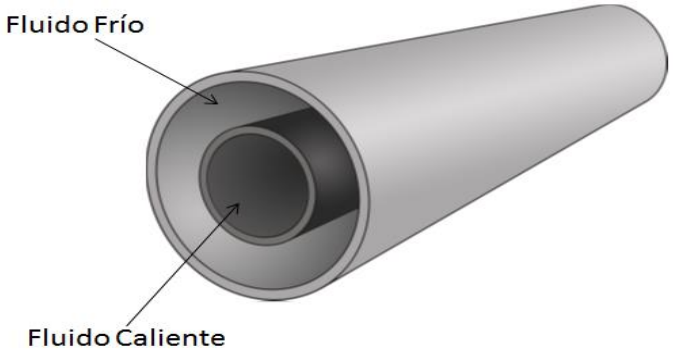


FIGURA 11: Intercambiador de calor de doble tubo.

b. Tubo y Coraza: Haz de tubos dentro de una carcasa cilíndrica, con presencia de deflectores para generar turbulencia y soportar los tubos. El arreglo de tubos es paralelo al eje longitudinal de la carcasa y puede estar fijo o ser de cabezal flotante (Figura 12).

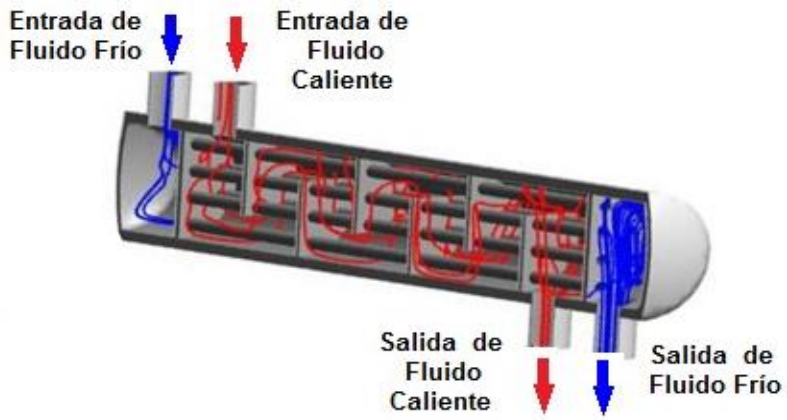


FIGURA 12: Intercambiador de calor de tubo y coraza.

c. Espiral: Su diseño consiste en un par de láminas de metal enrolladas alrededor de un eje formado pasajes paralelos en espiral por entre los cuales fluye cada sustancia. Son muy utilizados en el manejo de fluidos viscosos, lodos y líquidos con sólidos en suspensión, así como también en operaciones de condensación y vaporización (Figura 13).

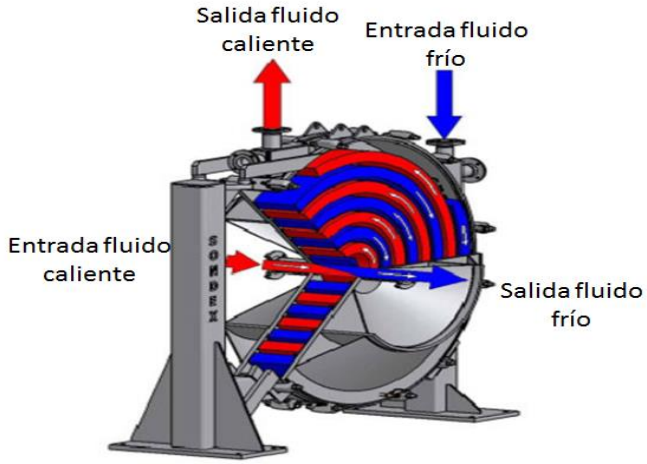


FIGURA 13: Intercambiador de calor tipo espiral.

Condiciones y composiciones favorables para el proceso de sulfonación y obtención de LABSA

Condiciones de sulfonación:

- Proporción molar SO_3/LAB = (1,01-1,03 : 1)
- Concentración de SO_3 en el aire entre el 5-7% en volumen
- Buena refrigeración para evacuar el calor producido, y mantener el proceso entre 45-50ºC
- Digestión de unos 30 min
- Evitar exceso de agua en la hidrólisis (1% en peso)

Composiciones favorables del LABSA:

- Ácido sulfónico: 97-98%
- Ácido sulfúrico: 0,5%
- Aceite neutro: 1,5-2,5%
- Color Klett de los tensioactivosaniónicos
- Alto porcentaje de conversión orgánica (mínimo contenido en material no sulfonado)
- Mínimo contenido en sales inorgánicas

Todo esto depende de la calidad de los productos de alimentación y las condiciones del proceso de sulfonación (Groot W. H. (1991)).

CAPÍTULO III

MARCO METODOLÓGICO

Metodología

Descripción de las características fisicoquímicas del HAL 27 proveniente de la planta de química de Industrias Venoco

Para la caracterización de 8 litros de HAL 27 utilizados para esta investigación se realizaron los siguientes experimentos:

a. Cromatografía de gases por la Norma Venoco (NVE-120P): Este método de ensayo cubre la determinación de isómeros de alquil benceno lineal, por cromatografía de gases. Es adecuado para controlar la producción de alquilbencenos lineales. Permite analizar desde muestras que tienen un alto contenido de benceno hasta muestras de alquilbencenos pesados, siempre que no contengan ácidos. El cromatógrafo utilizado fue el Agilent Technologies 6890 N Network GC System (Figura 14), con una columna HP-PONA de 50 metros de longitud, con un diámetro interno de 0.2 mm y un intervalo de límites de temperatura desde -60 ºC hasta 325 ºC. El rango de calentamiento de temperaturas del método consistió en una temperatura inicial de 140 ºC, y con una velocidad de 5 ºC/min se llevó hasta alcanzar los 220 ºC, luego se aumentó la velocidad a 10 ºC/min hasta los 300 ºC como temperatura final. Se utilizó nitrógeno como gas de arrastre, con un flujo entre 1.4 y 1.6 mL/min. La metodología

consistió en inyectar 1 μL de muestra, mediante una microjeringa, en la cámara de vaporización del cormatógrafo. Una pequeña cantidad de muestra penetró dentro de la columna capilar, recubierta por una pequeña película de fase estacionaria. Los componentes que eluyeron por la columna pasaron a través de un detector de ionización a la llama, y un amplificador convirtió la señal del detector en una señal adecuada para posteriormente ser registrada e integrada.

FIGURA 14: Cromatógrafo de gases utilizado para caracterizar el HAL 27.

b. Gravedad Específica por medio de la ASTM D-4052 (Figura 15): Consistió en introducir en un tubo de muestreo oscilante un pequeño volumen de muestra del líquido. El cambio en la frecuencia de oscilación causado por el cambio de la masa en el tubo fue utilizado junto con los datos de calibración para determinar la densidad.

FIGURA 15: Densímetro digital utilizado para el HAL 27.

c. Color ASTM por medio de la ASTM D-1500 (Figura 16): Ese método cubre la determinación visual del color de una amplia variedad de productos derivados del petróleo. Inicialmente se colocó la muestra liquida en el envase de prueba, se encendió la fuente de luz y se comparó el color de la muestra con el disco de vidrio de color, que tiene un valor de 0,5 a 8,0. Se reportó como el color de la muestra, la designación del vidrio de color patrón que produce un color de coincidencia o igualación.

FIGURA 16: Colorímetro utilizado para determinar el color ASTM del HAL 27.

d. Viscosidad a 40ºC por el método de ASTM D-445 (Figura 17): Este método especifica un procedimiento para la determinación de la viscosidad cinemática, de productos líquidos de petróleo transparente y opaco. Se determinó la viscosidad del alquilbenceno lineal de alto peso molecular, utilizando un viscosímetro de Ostwald calibrado de vidrio tipo capilar, y determinando el tiempo necesario para que un volumen fijo de muestra fluya por gravedad bajo condiciones reproducibles de operación y temperatura controlada.

FIGURA 17: Equipo utilizado para determinar la viscosidad a 40ºC del HAL 27.

e. Punto de inflamación COC por medio de la ASTM D-93 (Figura 18): El punto de inflamación es una medición de la tendencia de la muestra de prueba a formar una mezcla inflamable con el aire bajo condiciones del laboratorio controladas. Este método de ensayo describe la determinación del punto de inflamación y del punto de fuego de los productos derivados del petróleo mediante un aparato de copa abierta Cleveland manual o automático. La metodología consistió en llenar una copa de prueba aproximadamente 70,00ml de la muestra a analizar. Se incrementó la temperatura de la muestra y a medida que

se acercaba al punto de inflamación (se observan emisión de vapores) se pasa una llama de prueba frente a la copa y se reporta la temperatura más baja del líquido en la que se forma una llama en el borde del recipiente.

FIGURA 18: Montaje para la determinación del punto de inflamación del HAL 27.

Determinación de las condiciones más favorables para convertir el HAL 27 en LABSA de alto peso molecular

Para su obtención se controlaron las variables más significativas del proceso, las cuales son:

a. Relación molar SO_3/HAL 27: Esta variable tiene un rango de operación permisible, el cual, el producto podría resultar sobresulfonable o en caso contrario aumentar la cantidad de aceite libre disminuyendo por lo tanto el porcentaje de materia activa. Esta variable fue controlada al nivel deseado cambiando el flujo del HAL 27 (entre 0,2 a 0,8 gal/h) y manteniendo fijo el flujo del SO_3 (20L/h con una concentración de 6% v/v). Condiciones establecidas por experiencia previa de la empresa.
b. Temperatura de entrada del agua de enfriamiento: Debido que la reacción de sulfonación es altamente exotérmica es necesario

controlar la temperatura para evitar que ocurran las reacciones secundarias como la formación de sulfonas y al mismo tiempo mantenerla en un valor tal que permita controlar la viscosidad del producto. Para ello, se hizo pasar continuamente agua a través del reactor de película fina para retirar el calor de reacción.

c. Concentración de SO_3 en el aire de proceso: Ya que la medida de esta dilución es uno de los medios físicos de controlar la velocidad de la reacción, al diluir el SO_3 en el aire se reduce la velocidad de transporte del mismo a la interfase orgánica liquida, disminuyendo la velocidad de reacción, permitiendo que cada etapa de la misma se lleve a cabo adecuadamente. Esta variable fue controlada manteniendo fijo el flujo del SO_3 y cambiando el flujo del aire de forma que el intervalo es de 3,51 a 6% v/v de SO_3.

Síntesis del LABSA de alto peso molecular a partir del HAL 27 utilizando SO_3 como agente de sulfonación

Una vez obtenido las condiciones más favorables a través de las variables más significativas del proceso se sulfonó el HAL 27 utilizando el SO_3 como agente de sulfonación.

Caracterización del producto sintetizado mediante los distintos métodos como la materia activa, valor ácido, ácido sulfúrico, materia no sulfonable, humedad y color Klett

a. Materia activa por la Norma Venoco (NVE-560): Este método cubre la determinación de materia activa en ácidos alquilbenceno sulfónicos por la titulación directa con un reactivo catiónico estandarizado. La prueba de este método es una simple y conveniente medida para la

determinación cuantitativa de material aniónico. Una solución acuosa de un ácido alquilbencenosulfonico, a la cual se le agregara pequeñas cantidades de una mezcla de indicadores (bromuro de didimio y azul de disulfina), se agitó con una solución acuosa de Hyamina y cloroformo. El complejo rosado que se formó por la reacción entre el detergente aniónico y el colorante catiónico, bromuro de dimidio, fue extraído hacia el cloroformo. La solución de Hyamina fue añadida con agitación vigorosa después de cada adición. La primera reacción tomó lugar entre la Hyamina y el exceso de detergente aniónico, durante esta etapa inicial el cambio de color en la capa de cloroformo rosada no fue perceptible a simple vista. A medida que se alcanzaba el punto de equivalencia entre los materiales aniónicos y catiónicos, la porción de bromuro de dimidio del complejo activo aniónico-bromuro de dimidio (rosado) será gradualmente sustituido y transferido a la capa acuosa. A medida que el exceso de Hyamina fue agregado reaccionaba con el indicador aniónico, azul de disulfina, para formar un complejo azul soluble en cloroformo. Durante la transición al punto final la capa de cloroformo cambió de rosado a gris y de este a azul. El color gris fue tomado como el punto final de la titulación. El equipo utilizado fue un titulador automático Metrohm “808 Titrino DMS” equipado con una bureta de titulación de 20mL (Figura 19).

FIGURA 19: Equipo utilizado para la determinación de la materia activa del LABSA.

b. Valor ácido y ácido sulfúrico libre aplicando la Norma Venoco (NVE-500): Una porción de la muestra que contiene un ácido orgánico (RSO_3H o $ROSO_2H$) y un ácido inorgánico (H_2SO_4) fue neutralizada. El titulador potenciométrico realizó la neutralización en un medio no acuoso y detectó 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 equipo utilizado fue un titulador automático Metrohm “808 Titrino DMS” equipado con una bureta de titulación de 50mL, un electrodo de vidrio Metrohm, y un electrodo de referencia plata/cloruro de plata Metrohm, relleno con LiCl saturado en etanol (Figura 20).

FIGURA 20: Equipo utilizado para la determinación del valor ácido y el porcentaje de H_2SO_4 libre.

c. Materia no sulfonable a través de la Norma Venoco (NVE-565): Este método de ensayo describe un procedimiento para obtener el contenido de material no sulfonable por determinación gravimétrica en ácido alquilbenceno sulfónico. Consistió en diluir una porción de la muestra en agua y alcohol, neutralizar la solución utilizando hidróxido de sodio y fenolftaleína como indicador. Se añadió éter de petróleo para realizar extracciones, se lavó la extracción obtenida con una solución alcohólica hasta alcalinidad libre (Figura 21). Posteriormente se evaporó la muestra aplicando calor y con una corriente de nitrógeno, y se determinó el aceite libre gravimétricamente.

FIGURA 21: Montaje para la extracción de la materia no sulfonable.

d. Humedad Karl Fisher por la Norma Venoco (NVE-510): Método que describe un procedimiento para la determinación del agua en materia prima orgánica para plantas de sulfonación, ácido alquilbenceno sulfónico y agente activo aniónico de superficie alcalino. Este valor fue determinado utilizando un titulador automático Metrohm 841 Titrino DMS equipado con una bureta de titulación automática de 10mL, un electrodo doble platino y un dispositivo de agitación (Figura 22). El valor de la humedad se obtuvo por medio de la reacción de Karl Fischer.

FIGURA 22: Equipo para la determinación de la humedad por el método de Karl-Fischer.

e. Color Klett por la Norma Venoco (NVE-535): Existe una relación del colorímetro Klett con respecto a los espectros de absorbancia en el espectrofotómetro UV- VIS, según el fabricante del equipo. La escala del colorímetro Klett se graduara en unidades proporcionales a la densidad óptica (absorbancia). Los métodos se asemejan en que el colorímetro Klett utiliza un filtro azul No.42 (rango espectral entre 400 y 450 nm) y en el espectrofotómetro se localiza una longitud de onda dentro del mismo rango (425 nm.) (Figura 23). Este método de ensayo describe un procedimiento para la determinación del Color Klett en ácido alquilbenceno sulfónico y es definida como una relación entre el colorímetro Klett y los espectros de absorbancia de los espectrómetros.

FIGURA 23: Equipo para la determinación del color Klett del LABSA

CAPÍTULO IV

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Con el fin de estudiar las condiciones de operación para sintetizar el ácido sulfónico (LABSA) de alto peso molecular a partir de un alquilbenceno lineal pesado (HAL 27) empleando un reactor de película fina, se procedió inicialmente a describir las propiedades fisicoquímicas del HAL 27.

Descripción de las características fisicoquímicas del HAL 27

El HAL 27 es una mezcla que contiene una serie de diferencias que dependen de la longitud de la cadena alquílica, siendo los de mayor proporción los átomos de carbono mayores a 14 y que a su vez, cada uno de ellos son una mezcla de isómeros surgidos en función de la distinta posición en la que el anillo bencénico está unido a esta cadena lineal. Por lo tanto para su caracterización se realizaron los análisis comúnmente utilizados para el control del proceso, siguiendo con las normas de calidad que los rigen.

Inicialmente se procedió con el análisis cromatográfico, el cual, puede definirse como una técnica que separa una mezcla de solutos basada en la velocidad de desplazamiento deferencial de los mismo que se establece al ser arrastrados por una fase móvil gaseosa a través de un lecho cromatográfico que contiene la fase estacionaria (NVE 120-P). En la Figura 24 se puede observar la distribución de los distintos isómeros que están presentes en los 8 litros recolectados de HAL 27 para esta investigación por

FID (Ionización de llama), comprobándose que efectivamente el HAL 27 cuenta con una mayor cantidad de isómeros mayores de C14.

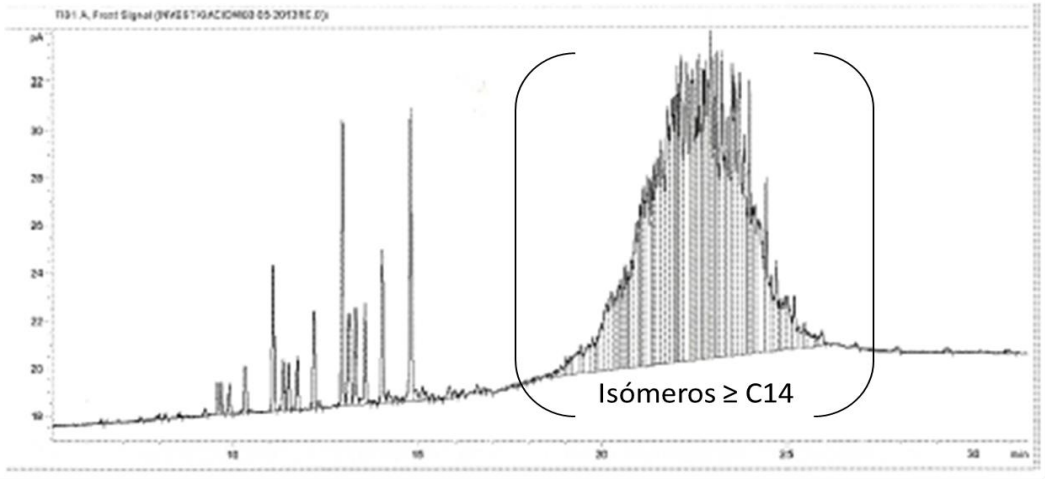


FIGURA 24: Cromatograma de los distintos isómeros que están presentes en el HAL 27 por FID.

Mientras que por espectroscopia de masa se cuantifico los distintos isómeros que están presentes en el HAL 27 en función al número de carbonos de la cadena alquílica lineal, (Figura 25), ya que el método supone que el porcentaje de área de cada pico de la familia de isómeros es igual al porcentaje en peso de la muestra (NVE 120-P) y en la Figura 26 se puede observar un ejemplo de un isómero típico del HAL 27.

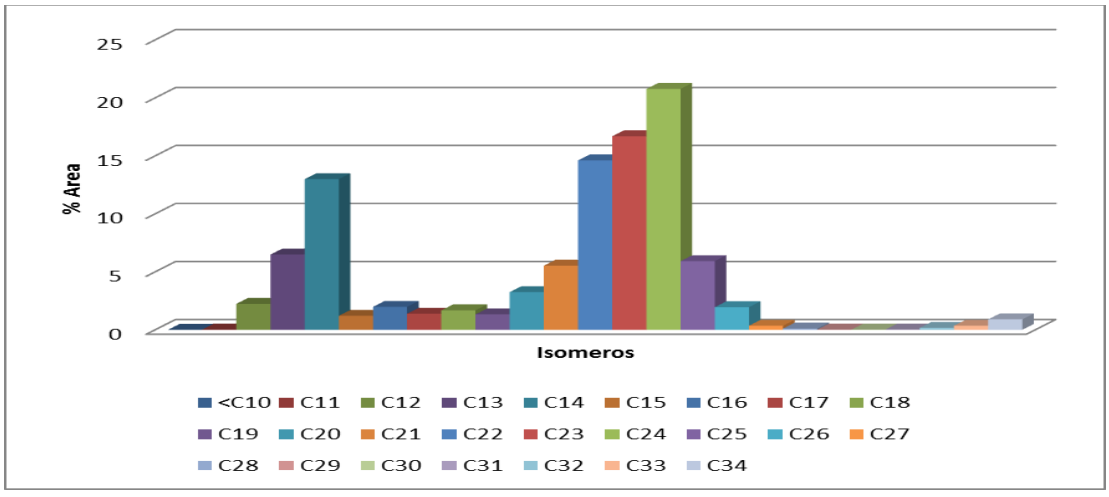


FIGURA 25: Isómeros presentes en el HAL 27 por espectroscopia de masa.

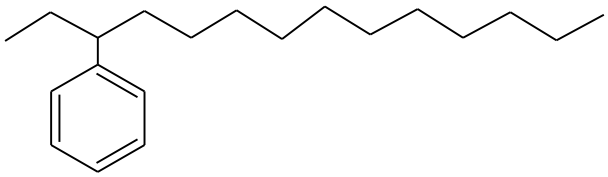


FIGURA 26: Ejemplo de un isómero del HAL 27 con una cadena alquílica lineal de 14 átomos de carbonos.

Por otro lado, se pudo determinar el peso molecular promedio del HAL 27 haciendo uso del porcentaje de área de cada isómero que están presentes en el HAL 27 (Figura 25) con su respectivo peso molecular dando como peso molecular promedio 367,54 g/mol (Apéndice A.2).

Una vez conocido los isómeros que están presentes en el HAL 27 y haber determinado su peso molecular promedio se procedió con los otros análisis de calidad, los cuales, se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2: Evaluación de las características fisicoquímicas del HAL 27.

Análisis	**Método**	**Resultados obtenidos**	**Especificaciones**
Gravedad Especifica a 60/60ºF (±0,0001)	ASTM D-4052	0,8596	0,850 (Mínimo)
Color ASTM	ASTM D-1500	1,0	2,0 (Máximo)
Viscosidad a 40ºC (±0,001)mm^2/s	ASTM D-445	21,300	18-28
Punto de inflamación (±1)ºC	ASTM D-93	200	180 (Mínimo)

El primer análisis expresado en la Tabla, es la gravedad específica. El cual, está definida como el cociente entre la densidad de una sustancia (HAL

27) con otra sustancia tomada como referencia (H_2O). Ambas densidades se expresan en las mismas unidades y en iguales condiciones de temperatura y presión, siendo la gravedad especifica un valor adimensional (Brown y cols (2004)). Por lo tanto la gravedad especifica del HAL 27 es igual a (0,8596 ± 0,0001) dando menor que la del agua (Gravedad especifica del agua = 1 a 60°F) por ser un hidrocarburo de alto peso molecular, cumpliendo con las especificaciones de planta.

El segundo análisis realizado fue el color ASTM. Este método se utiliza principalmente para fines de control de fabricación y es una importante característica de calidad ya que puede indicar si hay una posible contaminación con otro producto, también sirve como una indicación del grado de refinación del material (ASTM D-1500 (2012)). En la Tabla 2 se muestra que el color ASTM del HAL27 es igual a 1,0 (Figura 27) entrando dentro de las especificaciones de planta.

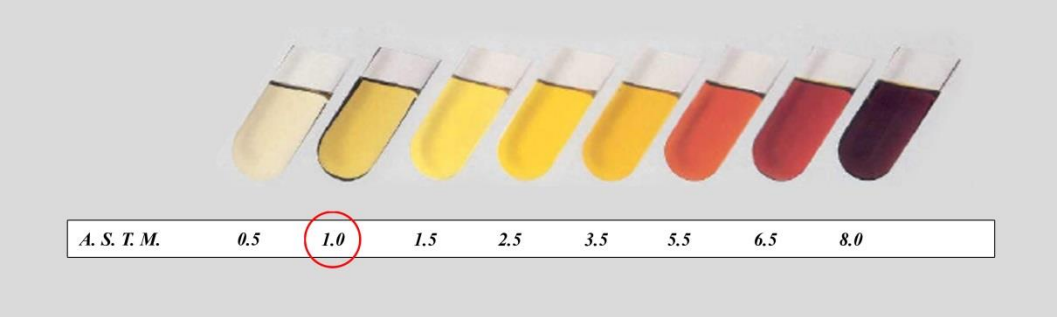


FIGURA 27: Escala de color por método ASTM D-1500.

El tercer análisis fisicoquímico del HAL 27, mostrado en la Tabla 2 es la viscosidad a 40°C, el cual, es una característica de los fluidos en movimiento, que muestra una tendencia de oposición hacia su flujo ante la aplicación de una fuerza. Cuanta más resistencia oponen los líquidos a fluir, más viscosidad poseen. La viscosidad de un líquido suele disminuir con el aumento en la temperatura, por eso su valor no tiene utilidad si no se

relaciona con la temperatura a la que el resultado es reportado (Moot, R. 1996). Este método está certificado por Sencamer y su viscosidad a 40ºC es igual a (21,300 ± 0,001) mm^2/s cumpliendo con los parámetros de calidad al dar un valor en el rango de las especificaciones de planta (Tabla 2).

El cuarto y último análisis reportado en la Tabla 2 es el punto de inflamación (método certificado por Sencamer), el cual es una medición de la tendencia de la muestra de prueba a formar una mezcla inflamable con el aire bajo condiciones de laboratorio controladas, y es la temperatura más baja del líquido en la que la aplicación de una llama de prueba causa que los vapores de la muestra se enciendan. Es utilizado en las regulaciones de seguridad y transporte para definir los materiales inflamables y combustibles (Benavides, F y cols (2007)). Por lo tanto, el punto de inflamación del HAL 27 es igual a (200±1)ºC, cumpliendo con las especificaciones de planta al obtener un valor mayor a (180±1)ºC.

Una vez caracterizado y verificado que el HAL 27 cumple con las especificaciones de la planta se precedió a determinar las condiciones más favorables para sulfonarlo.

Determinación de las condiciones más favorables para convertir el HAL 27 en LABSA de alto peso molecular

Como se dijo anteriormente las variables más significativas en el proceso de sulfonación de acuerdo con Martínez y Sellie (1998), Fernández y Mejías (2002) y Torres J. y col. (2008), son las fueron:

- Relación molar SO_3/HAL 27.
- Agua de enfriamiento.
- Concentración de SO_3 en el aire de proceso.

Por lo tanto para determinar las condiciones más favorable se trabajaron con los siguientes experimentos:

Tabla 3: Experimentos realizados con distintas condiciones de trabajo.

Experimento	Condición de Trabajo	Propósito
1	Variar el caudal del HAL 27 manteniendo fijo el caudal del SO_3, sin el paso continuo de agua al reactor.	Determinar cuál es la mejor relación molar, para sulfonar el HAL 27
2	Pasar de forma continua agua al reactor, trabajando con el mismo rango de relación molar.	Determinar el efecto que causa el flujo de agua de enfriamiento sobre la temperatura de la salida del reactor.
3	Diluir la concentración del SO_3 con el aire del proceso. Una vez determinada la mejor relación molar en los Experimentos 1 y 2	Determinar el efecto que causa al diluir el SO_3 en el proceso.

Como se dijo anteriormente (Ver marco metodológico) por experiencia previa de la empresa, se estableció un rango entre 0,2 a 0,8 gal/h de HAL 27, y un caudal de 20L/h con una concentración de 6% v/v para el SO_3. Por consiguiente, en la Tabla 4 se observan los resultados obtenidos para el primer experimento mediante los distintos análisis comúnmente utilizados en la caracterización del ácido sulfónico:

Tabla 4: Determinación de las condiciones más favorables para sulfonar el HAL 27 sin el paso continúo de agua al reactor con un caudal constante de SO_3/Aire de 20 L/h.

Parámetros	Resultados				
Caudal HAL 27 (gal/h)	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8
Relación Molar SO_3/HAL27	16,27	8,14	6,51	5,42	4,07
Materia Activa (±0,01)%	54,83	58,53	91,17	90,62	80,37
Valor Acido (±0,01)mgKOH/gmuestra	199,96	178,51	170,46	162,26	120,06
H_2SO_4 (0,01)%	6,64	4,34	4,14	3,63	1,77
Materia no sulfonable (0,01)%	36,52	33,12	3,38	3,00	16,02
Humedad (0,01)%	2,01	4,01	1,31	2,75	1,84

Nota; *El cálculo de la relación molar se obtuvo al dividir los moles de cada uno de los reactantes la cual se obtuvo a través de su caudal (Apéndice A.3) y el balance de masa del ácido sulfonico para cada una de las corridas dio 100% y se determinó al sumar la materia activa, el H_2SO_4, la materia no sulfonable y la humedad (Apéndice A.4).*

La materia activa o también conocido como ingrediente activo, es la cantidad de ácido sulfónico presente en el producto final (NVE 560). En el Figura 28 se puede observar su comportamiento frente a su relación molar.

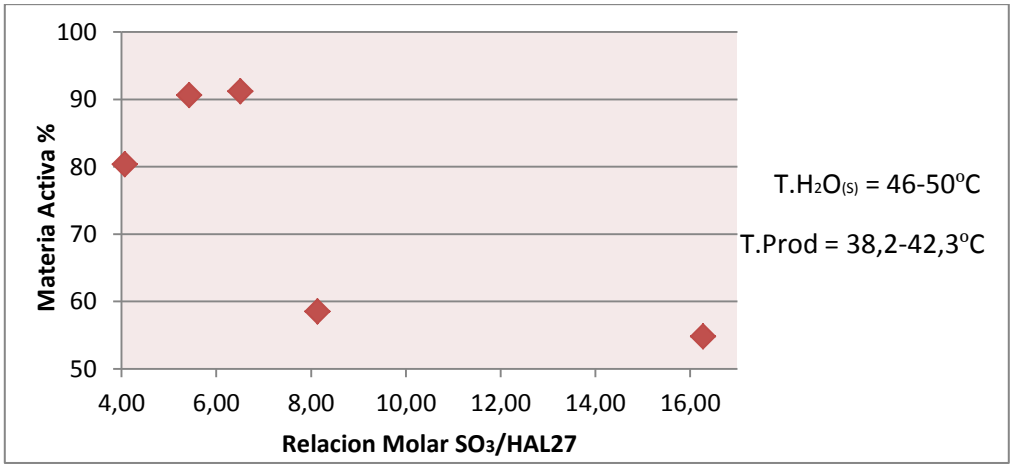


FIGURA 28: Materia activa versus la relación molar SO_3/HAL27 sin el paso continuo de agua al reactor.

Como se puede observar en la Figura 28, el aumento de la razón molar con una concentración de SO_3/Aire constante y con un rango de temperatura entre 38,2 hasta 42,3ºC para el producto y entre 46 hasta 50ºC para el agua a la salida del reactor (Apéndice B.2) implica un crecimiento del porcentaje de la materia activa hasta un valor de 6,51 en la relación molar, este cambio en el comportamiento de la variable puede explicarse por la formación de productos indeseados debido al exceso del SO_3 en el proceso, reduciendo el incremento de la materia activa, este comportamiento es similar a los resultados obtenidos por Torres J. y col. (2008), ellos de igual manera obtuvieron un cambio en el comportamiento de su variable debido a la cantidad del agente sulfonante.

El valor ácido y el porcentaje de H_2SO_4 libre, se obtuvieron por una titulación potenciométrica. El valor ácido, es la cantidad teórica de hidróxido de potasio (KOH) en miligramos para neutralizar un gramo de ácido sulfónico, mientras que el H_2SO_4 libre está formado por el exceso de SO_3 utilizado en la reacción de sulfonación, con la humedad presente en el aire del proceso (NVE 500). En los siguientes gráficos se pueden observar el comportamiento del valor ácido (Figura 29) y el porcentaje H_2SO_4 libre (Figura 30) frente a la relación molar.

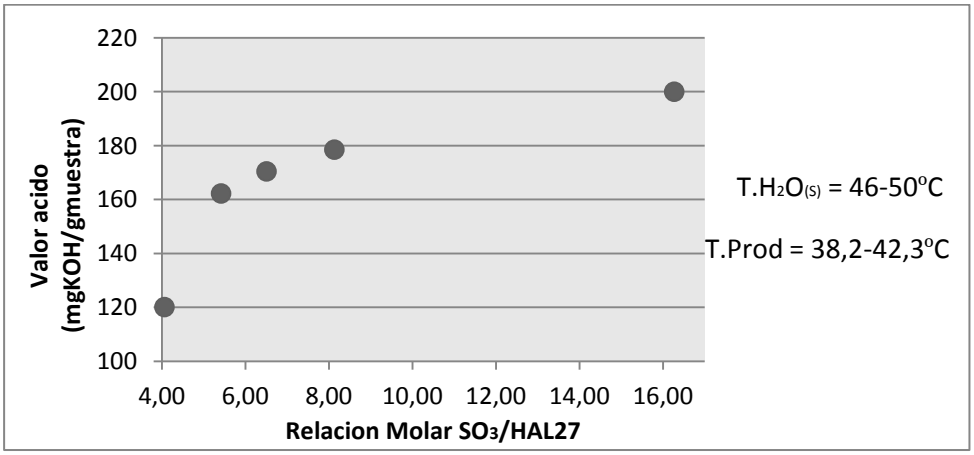


FIGURA 29: Valor ácido versus relación molar SO_3/HAL27 sin el paso continuo de agua al reactor.

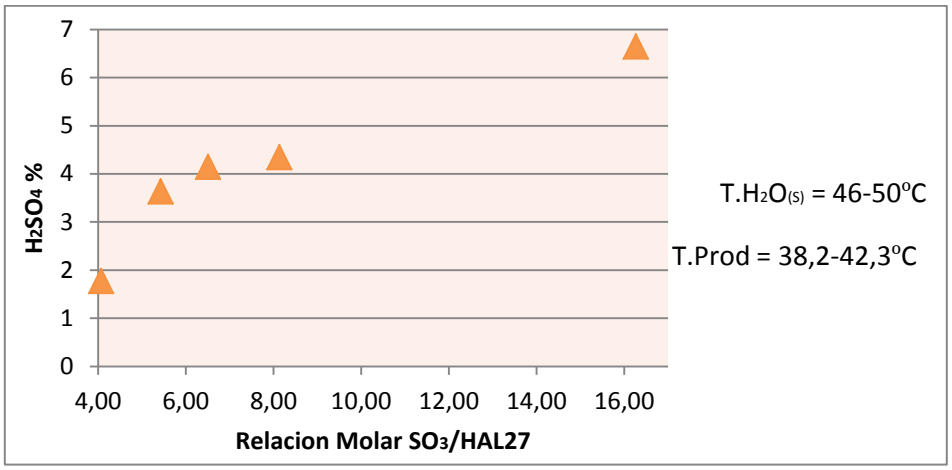


FIGURA 30: Porcentaje de H_2SO_4 libre versus relación molar SO_3/HAL27 sin el paso continuo de agua al reactor.

En ambos gráficos se observa que a medida que se va disminuyendo la cantidad del HAL 27 la cantidad del SO_3 aumenta generando por una parte ácido disulfonado (Figura 31) y por otra parte H_2SO_4 libre (Reacción 1), por ende, el valor ácido y el H_2SO_4 libre son directamente proporcional a la relación molar. Este comportamiento es parecido a los reportados por Torres J. y col. (2008), el valor ácido y el H_2SO_4 libre aumenta debido al exceso de SO_3 en el proceso de sulfonación.

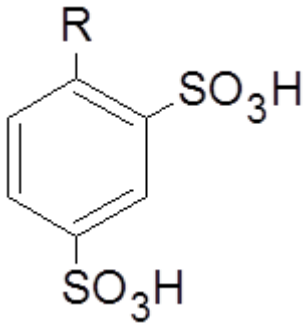


FIGURA 31: Ácido disulfonado.

$$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$$

REACCIÓN 1: Formación de H_2SO_4 por exceso de SO_3.

La materia no sulfonable o aceite libre, indica la cantidad de alquilbenceno que quedo sin reaccionar en el proceso de sulfonación y es extraído utilizando éter de petróleo (NVE 565). En la Figura 32 se puede observar que la materia no sulfonable es el inverso al porcentaje de materia activa (Figura 28) y ocurre el mismo cambio a una relación molar de 6,51 en el comportamiento de la variable, este fenómeno se debe a la formación de productos indeseados, es decir, a una relación molar mayor a 6,51 (menor cantidad del HAL 27) se forman los anhídridos sulfónicos por el exceso de SO_3 en el proceso de sulfonación. Comportamiento similar a los reportados por Torres J. y col. (2008), a medida que su relación molar aumentaba observaron un punto de inflexión negativo, explicando este fenómeno por la formación de productos indeseados.

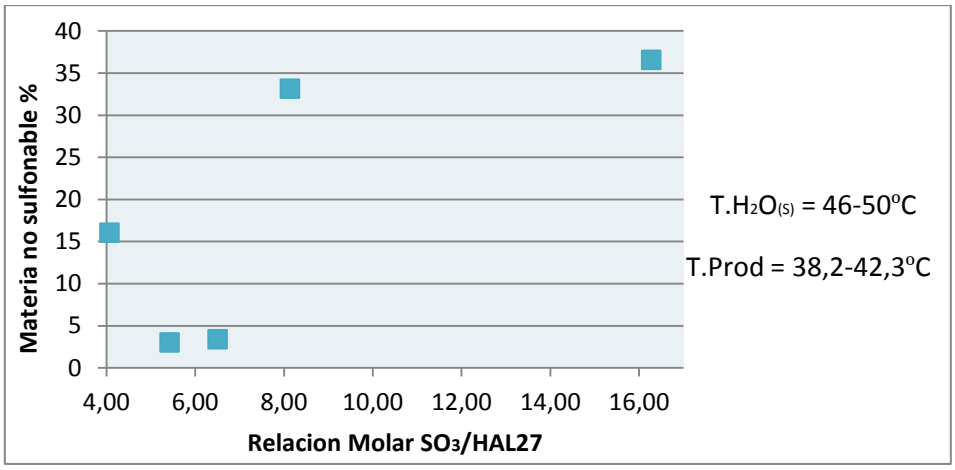


FIGURA 32: Materia no sulfonable versus relación molar SO_3/HAL27 sin el paso continúo de agua al reactor.

El contenido de humedad o de agua en el LABSA, se determinó por una titulación volumétrica (NVE 510) y en la Figura 33 se puede observar el contenido de humedad frente a la relación molar. Este comportamiento se debe al contenido de humedad presente en el aire de proceso, así como, la cantidad de H_2O en la etapa de la hidrólisis. Sin embargo en este grafico se puede observar una menor cantidad de humedad para una relación molar de 6,51.

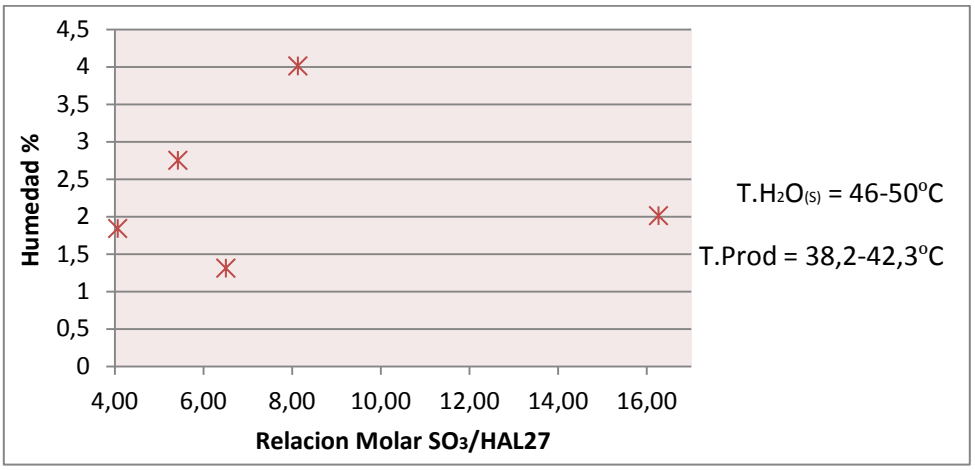


FIGURA 33: Humedad versus relación molar SO_3/HAL27 sin el paso continuo de agua al reactor.

Para el segundo experimento descrito en la Tabla 3 los resultados se muestrean en la Tabla 5.

Tabla 5: Determinación de las condiciones más favorables para sulfonar el HAL 27 con el paso continúo de agua al reactor con un caudal constante de SO_3/Aire de 20 L/h.

Parámetros	Valores				
Caudal HAL 27 (gal/h)	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8
Relación Molar SO_3/HAL27	16,27	8,14	6,51	5,42	4,07
Materia Activa (±0,01)%	40,57	33,48	0,91	15,70	23,82
Valor Acido (±0,01)mgKOH/gmuestra	389,86	223,66	147,71	78,48	64,71
H_2SO_4 (±0,01)%	20,45	8,57	1,02	0,65	0,90
Materia no sulfonable (±0,01)%	31,48	51,39	95,14	82,11	74,01
Humedad (±0,01)%	7,50	6,56	2,93	1,54	1,28

En la Figura 34, se observa el comportamiento de la materia activa frente a la relación molar al hacer pasar de forma constante un flujo de agua en la entrada del reactor de 34,2 mL/min.

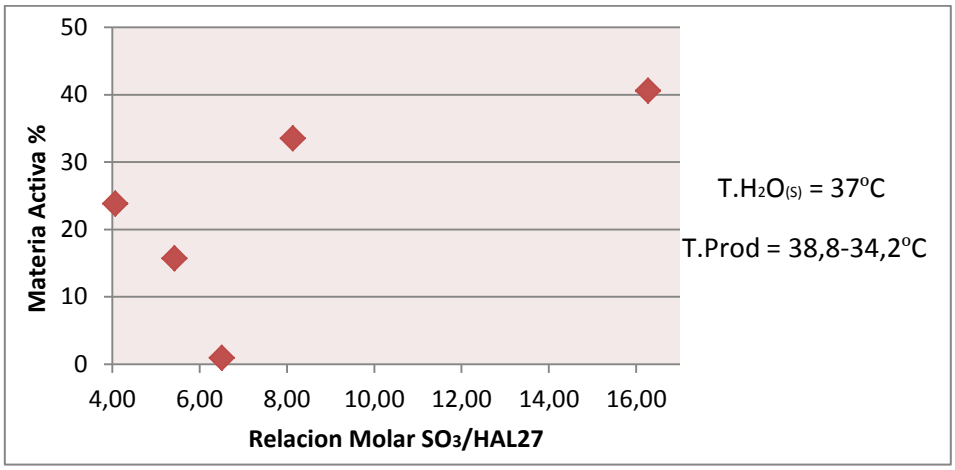


FIGURA 34: Materia activa versus la relación molar SO_3/HAL27 con el paso continuo de agua al reactor.

En este Gráfico se puede corroborar el efecto que causa la temperatura en la reacción de sulfonación, ya que para que ocurra una adecuada sulfonación la temperatura del agua a la salida del reactor debe mantenerse entre 45–48°C con el propósito de establecer un equilibrio entre todas las posibles reacciones secundarias (Groot W. H. (1991)). Por lo tanto al pasarle de forma constante una pequeña cantidad de agua al reactor la temperatura disminuyo manteniéndose a 37°C (Apéndice B.3) por lo cual si comparamos la Figura 34 con la Figura 28 queda en evidencia que la temperatura es un factor importante en el proceso de sulfonación, ya que se puede observar que a medida que se va disminuyendo la cantidad del HAL 27 la materia activa disminuye hasta una relación molar de 6,51 la cual comienza aumentar debido al exceso de SO_3 y a la poca cantidad del HAL 27 formando ácido disulfonado. (Fernández y Mejias (2002)).

El comportamiento del valor ácido y el porcentaje de H_2SO_4 frente a la relación molar se pueden observar en la Figura 35 y 36 respectivamente.

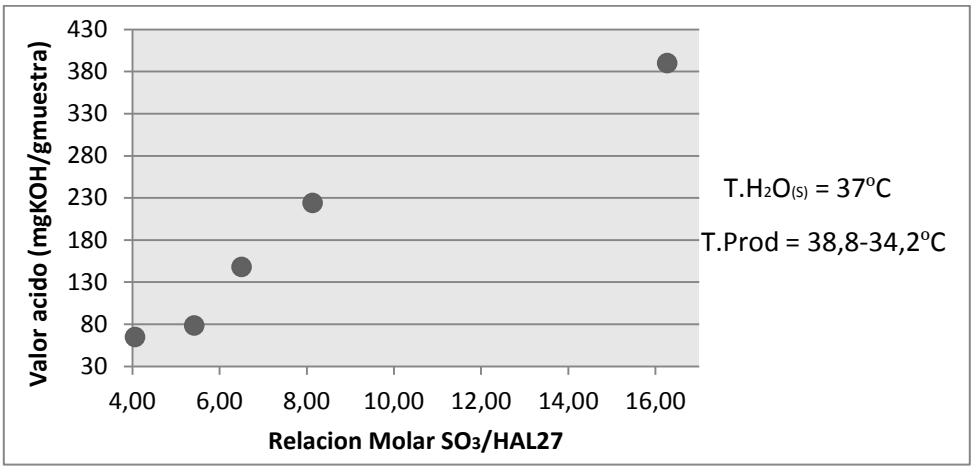


FIGURA 35: Valor acido versus relación molar SO_3/HAL27 con el paso continuo de agua al reactor.

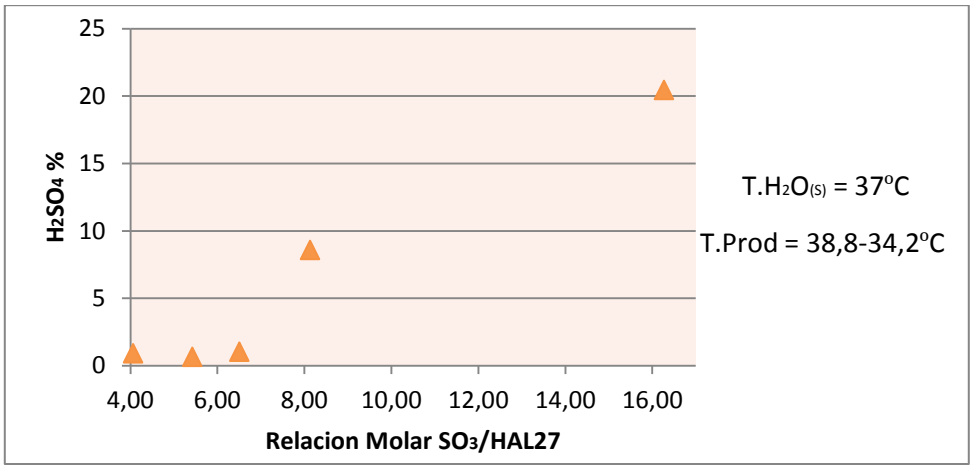


FIGURA 36: Porcentaje de H_2SO_4 libre versus relación molar SO_3/HAL27 con el paso continuo de agua al reactor.

Como se dijo anteriormente el H_2SO_4 libre se forma por el exceso de SO_3 utilizado en la reacción de sulfonación, con la humedad presente en el aire del proceso, si observamos la Figura 35 y 36 podemos comprobar este hecho. A medida que se va disminuyendo la cantidad del HAL 27 el valor ácido y el H_2SO_4 libre aumenta mucho en comparación a las Figuras 29 y 30 del experimento 1 debido a la temperatura y al exceso del SO_3. Como la temperatura no fue la adecuada la humedad del aire siempre estuvo

presenté formando una mayor cantidad de H_2SO_4 y de valor ácido en el producto final.

El comportamiento de la materia no sulfonable frente a la relación molar se observa en el Figura 37.

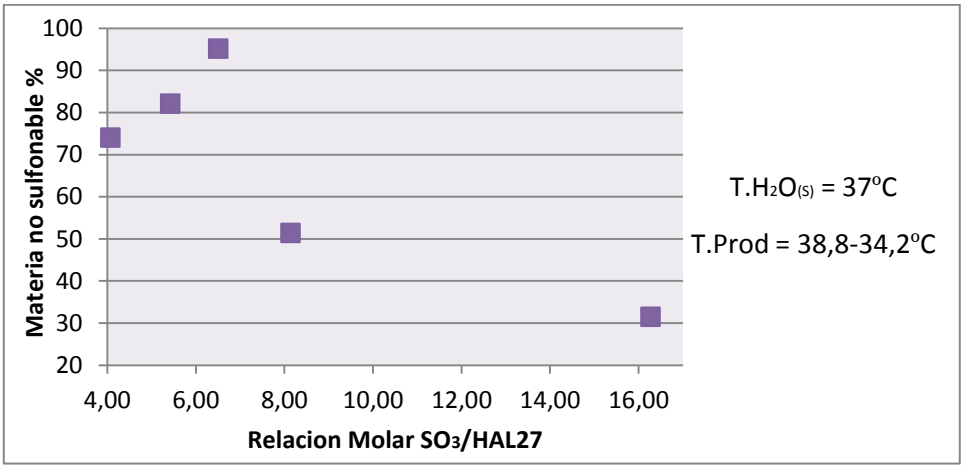


FIGURA 37: Materia no sulfonable versus relación molar SO_3/HAL27 con el paso continúo de agua al reactor.

Como es de esperarse el comportamiento de esta Figura es el inverso al efecto que presenta el porcentaje de materia activa en la Figura 34. Este hecho se debe que efectivamente al pasarle agua al reactor la reacción que ocurre entre el SO_3-HAL27 no son las adecuadas, formándose una mayor cantidad de materia no sulfonable a medida que se va disminuyendo la cantidad del HAL 27 hasta una relación molar de 6,51 donde cambia su tendencia debido al exceso del SO_3.

En la Figura 38 se observa el contenido de humedad en el ácido sulfónico.

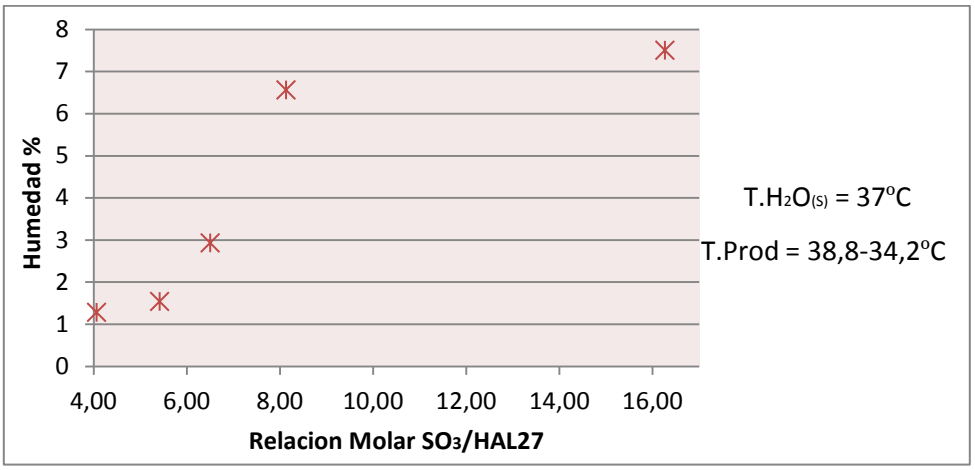


FIGURA 38: Humedad versus relación molar SO_3/HAL27 con el paso continúo de agua al reactor.

En este Gráfico se puede observar que a medida que se va aumentando la cantidad de SO_3 la humedad en el producto también aumenta, debido a al efecto que causa la temperatura en el proceso de sulfonación y por la cantidad de agua añadida en el proceso de estabilización (Torres, J. (2010)).

Para la realización del tercer experimento se trabajó sin el paso continuo de agua al reactor ya que se logra mantener una temperatura adecuada para que se lleve a cabo el proceso de sulfonación. En la Tabla 6 se muestran los resultados obtenidos al diluir la concentración del SO_3 con el aire del proceso.

Tabla 6: Determinación de las condiciones más favorables al diluir la concentración del SO_3 con aire del proceso sin el paso continúo de agua al reactor, manteniendo fijo los caudales del HAL 27 a 0,5 gal/h y SO_3/Aire a 20 L/h.

Parámetros	Valores			
Caudal Aire (ft^3/h)	0,5	0,35	0,15	0,0
Concentración porcentual SO_3 (v/v)	3,51	4,01	4,95	6,00
Materia Activa (±0,01)%	80,55	81,05	81,29	91,17
Valor Acido (±0,01)mgKOH/gmuestra	238,80	236,92	230,02	170,46
H_2SO_4 (±0,01)%	6,60	6,58	6,40	4,14
Materia no sulfonable (±0,01)%	6,65	6,30	7.00	3,38
Humedad (±0,01)%	6,20	6,07	5,31	1,31

En esta Tabla se pueden observar las nuevas relaciones molares al diluir la concentración del SO_3. El intervalo del porcentaje de SO_3 fue tomado por parámetros de operación de Martinez y Sillie (1998) y por Torres J. y col. (2008) de forma que el intervalo fue de 3 a 6% v/v de SO_3.

En la Figura 39 se muestra el efecto de la materia activa al diluir el SO_3 con el aire del proceso. Como se puede observar el porcentaje de la materia activa aumenta a medida que se va aumentando la concentración del SO_3, esto se debe que a concentraciones menores de SO_3 se favorecen las reacciones no deseadas, por lo tanto a una concentración porcentual del 6% v/v de SO_3 se logra obtener un mejor porcentaje de materia activa. Comportamiento similar a los reportados por Martinez y Sillie (1998) y Torres J. y col. (2008), a medida que la concentración del SO_3 aumentaba la materia activa también lo hace.

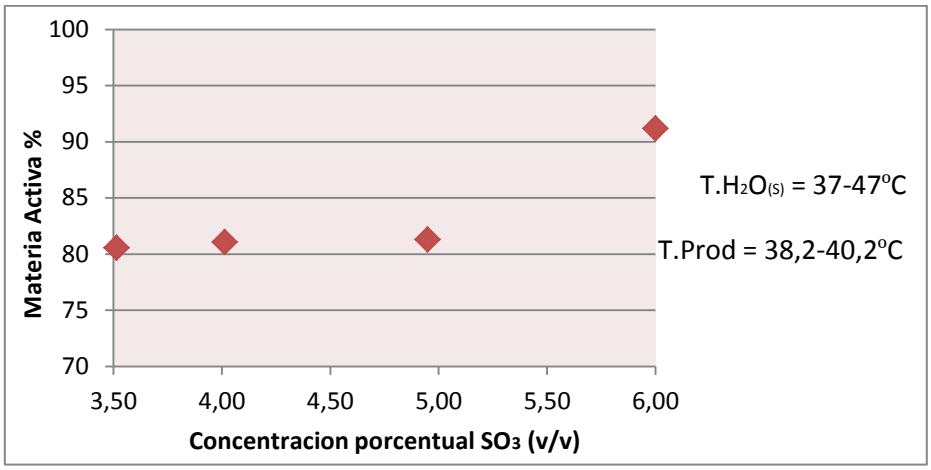


FIGURA 39: Materia activa versus concentración porcentual SO_3 (v/v) sin el paso continúo de agua al reactor.

En la Figura 40 y 41 se puede observar que a medida que se va aumentando la concentración del SO_3 el valor ácido (Figura 40) y el porcentaje del H_2SO_4 libre (Figura 41) disminuyen debido a la poca cantidad de aire del proceso, en otras palabras si se diluye la concentración del SO_3 con el aire del proceso se estaría favoreciendo la formación de H_2SO_4 (Reacción 1) por la humedad proveniente del aire, aumentando el valor ácido y el H_2SO_4 libre.

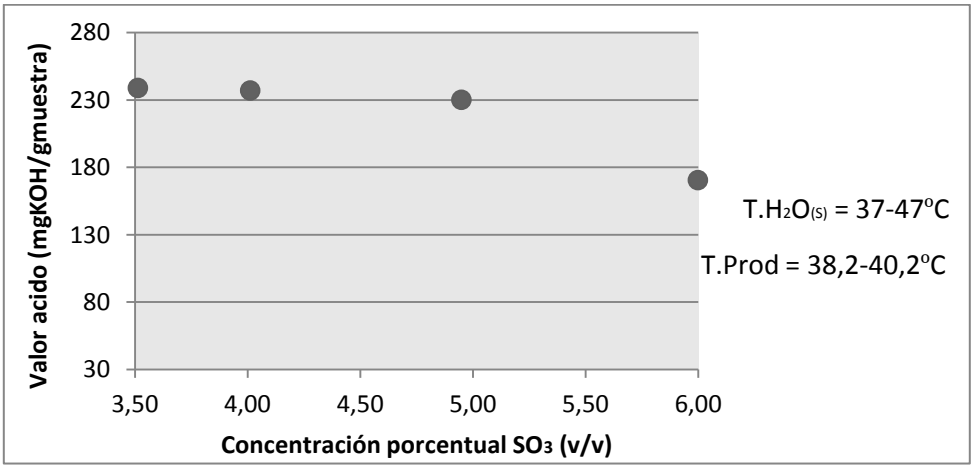


FIGURA 40: Valor ácido versus concentración porcentual SO_3 (v/v) sin el paso continúo de agua al reactor.

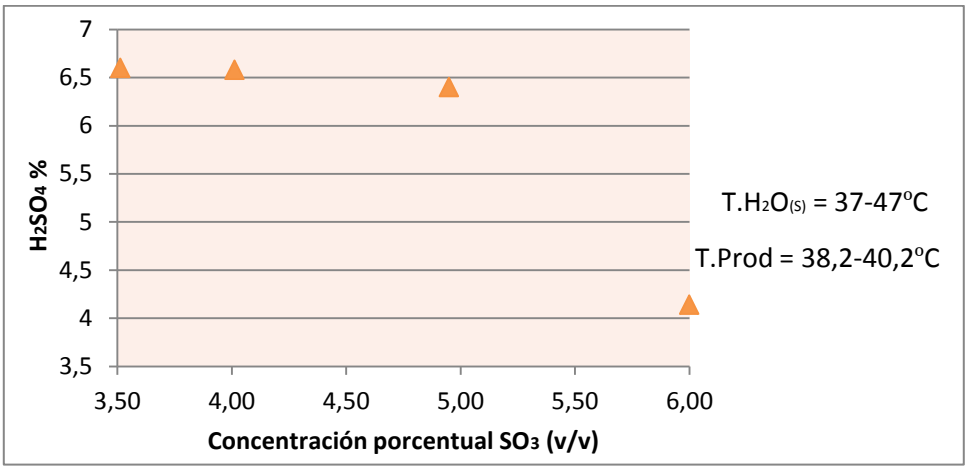


FIGURA 41: Porcentaje de H_2SO_4 libre versus concentración porcentual SO_3 (v/v) sin el paso continúo de agua al reactor.

En la Figura 42 se observa como el porcentaje de la materia no sulfonable se ve afecto al diluir la concentración del SO_3 con el aire del proceso, por lo tanto, al aumentar la concentración porcentual del SO_3 la materia no sulfonable disminuye aumentando así el porcentaje de materia activa debido a que el porcentaje de materia no sulfonable es el inverso al porcentaje de materia activa (Figura 39).

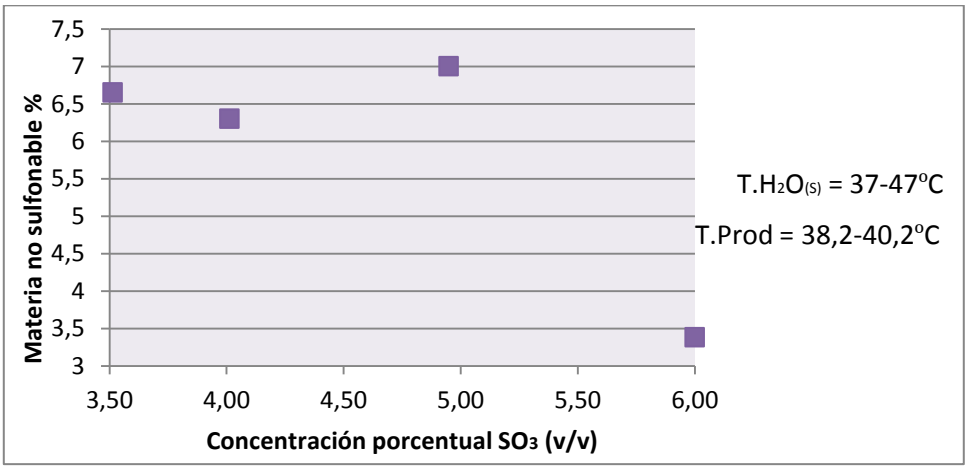


FIGURA 42: Materia no sulfonable versus concentración porcentual SO_3 (v/v) sin el paso continúo de agua al reactor.

Por último se puede observar en la Figura 43 el efecto de la humedad con respecto a la dilución del SO_3. En esta Figura también se puede verificar que el aumento del H_2SO_4 libre es debido a la humedad presente en el aire del proceso ya que a medida que se va aumentando la concentración del SO_3, es decir, disminuyendo la concentración del aire, la humedad en el producto disminuye.

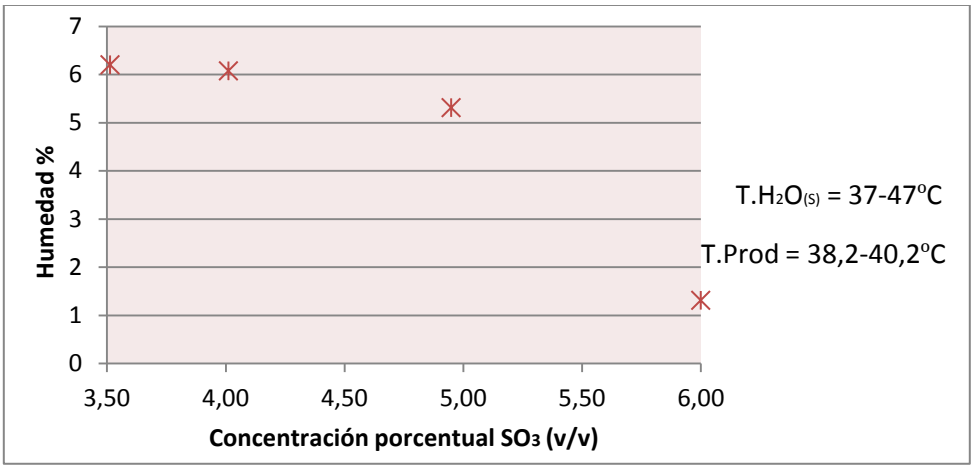


FIGURA 43: Humedad versus concentración porcentual SO_3 (v/v) sin el paso continúo de agua al reactor.

Una vez concluido los tres experimentos planteados en la Tabla 3 se procedió a sulfonar el HAL 27 con las condiciones más favorables para obtener el LABSA de alto peso molecular.

Síntesis del LABSA de alto peso molecular a partir del HAL 27 utilizando SO_3 como agente de sulfonación

La síntesis del LABSA de alto peso molecular se llevó a cabo empleando un reactor monotubular de película fina. El reactor fue alimentado por el HAL 27, el cual desciende por la pared del tubo formando una película fina facilitando el contacto del gas (SO_3). El SO_3 diluido con el aire del proceso ingreso por la parte superior del reactor y fluye sobre la película de HAL 27, reaccionando para dar el LABSA de alto peso molecular.

Tanto el HAL 27 como el SO_3 fluyen en paralelo desde el tope hacia el fondo del reactor, obteniéndose en el primer tercio del tubo de un 70 a un 80% de la conversión (Martinez y Sillie (1998)).

Debido que la reacción de sulfonación se lleva a cabo a una temperatura entre 45 a 50°C se trabajó sin ningún flujo constante de agua de enfriamiento al reactor, ya que con un pequeño flujo de agua la temperatura desciende drásticamente no cumpliendo de forma satisfactoria el proceso de sulfonación. En la Tabla 7 se observan las condiciones de operación para sinterizar el LABSA.

Tabla 7: Condiciones de operación para obtener el LABSA de alto peso molecular.

Parámetros	Valor
Relación Molar SO_3/HAL 27	6,51
Concentración porcentual SO_3 (v/v)	6
Caudal de agua de enfriamiento	0

Estas condiciones fueron establecidas mediante los análisis de los experimentos realizados anteriormente, determinando que a estas condiciones el proceso de sulfonación para sintetizar el LABSA es la más adecuada.

Una vez sintetizado el LABSA de alto peso molecular se procedió con su caracterización de acuerdo a los parámetros establecidos en la industria.

Caracterización del producto sintetizado

Antes de proceder con la caracterización el LABSA se sometió a un proceso de estabilización (Reacción 2) y maduración (Reacción 3), el cual,

consistió en convertir los compuestos intermedios de la reacción a LABSA, el cual se explica a continuación, según el Manual de estándares de proceso de sulfonación (2010).

$$(RC_6H_4SO_2)_2O + H_2O \xrightarrow{H^+} 2RC_6H_4SO_3H$$

Anhídrido sulfónico — Ácido sulfónico

REACCIÓN 2: Proceso de estabilización del LABSA de alto peso molecular.

$$(RC_6H_4SO_2)_2O_2 + H_2SO_4 + RC_6H_5 \longrightarrow 3RC_6H_4SO_3H$$

Anhídrido sulfónico — HAL 27 — Ácido sulfónico

REACCIÓN 3: Proceso de maduración del LABSA de alto peso molecular.

Este proceso se llevó a cabo inicialmente agregándole una pequeña cantidad de agua (aprox. 1%) al producto obtenido, para después colocarlo en una plancha de calentamiento con agitación constante a una temperatura aproximada de 70ºC por una hora (Figura 44).

FIGURA 44: Estabilización y maduración del LABSA de alto peso molecular.

Pasado este tiempo, el producto se caracterizó y se comparó con las especificaciones que debe cumplir un LABSA para el mercado de detergentes, así como el LABSA producido en la planta de sulfonación de Industrias Venoco que utiliza como materia prima LAB (Tabla 8), el cual posee una distribución de carbonos entre C10 a C14 con un alto contenido de isómeros de C12.

Tabla 8: Caracterización y comparación del LABSA de alto peso molecular a partir del HAL 27 con el LABSA obtenido en planta y con las especificaciones estándar en detergentes

Métodos	Especificaciones estándar en detergentes	LABSA del HAL 27	LABSA del LAB (planta)
Color Klett	20-35	>1000	28
Materia Activa (±0,01)%	96,50-97,50	91,42	97,37
Valor Acido (±0,01) mgKOH/gmuestra	175,00-180,00	171,02	176,10
H_2SO_4 (±0,01)%	0,5-1,0	4,12	0,62
Materia no sulfonable (±0,01)%	0,80-1,80	3,32	1,70
Humedad (±0,01)%	0,10-0,50	1,14	0,31

Nota; *El peso molecular del LAB es de 242,3 g/mol, mientras que el peso molecular del HAL 27 es de 367,54 g/mol.*

En la Tabla 8, se puede observar que el color Klett para el LABSA a partir del HAL 27, no se puede cuantificar, dado a que su valor se encuentra fuera del rango de trabajo del equipo, ya que a medida que ocurre el proceso de sulfonacion la coloración de este producto se hace mayor a la del producto inicial (Groot W. H. (1991)), por el cual, al utilizar el HAL 27 que posee una coloración ASTM 1,0 (Color muy oscuro) en comparación al LAB que posee una coloración Saybolt +30 (Color casi transparente), este método no es aplicable para él (Figura 45). Por lo tanto, a juicio del investigador este color

no resultado atractivo en el mercado de detergentes ya que su valor no se encuentra dentro de los rangos establecidos.

FIGURA 45: Diferencia de color entre el LAB con el HAL 27.

Al mismo tiempo, en la Tabla 8 se puede observar que el LABSA a partir del HAL 27 posee un alto porcentaje de materia activa (91,42%) con una diferencia de 5,95% con respecto al LABSA producido en planta, por el cual, este ácido sulfonico es de gran interés para la Industrias Venoco ya que a partir de él se pueden fabricar nuevos productos como por ejemplo para la formulación de pesticidas, los cuales, son sustancias que ayudan a proteger las plantas contra mohos, hongos, roedores e insectos, ampliando la gama de producción del LABSA y así, no solo estar dirigido a un mercado en general como el caso de detergentes.

Por esta razón, Venoco ve estos resultados como una oportunidad de incursionar en la industria agroquímica satisfaciendo las necesidades de un nuevo consumidor en cuanto a surfactantes.

CAPÍTULO V

CONCLUSIÓN

Luego de haber culminado con la ejecución experimental y de haber cumplido con el objetivo general de esta investigación es necesario aportar una serie de conclusiones:

- ✓ Se corroboro por cromatografia de gases que el HAL 27 posee una mayor cantidad de isómeros mayores a C14

- ✓ A través de la espectroscopia de masa de determino por primera vez el peso molecular promedio del HAL 27 dando 367,54 g/mol

- ✓ Las características fisicoquímica obtenidas por medio de las normas de calidad para el HAL 27 cumplieron con las especificaciones de la planta

- ✓ Los experimentos realizados por medio de las variables más significativas permitieron determinar las condiciones más favorables para sulfonar el HAL 27

- ✓ La temperatura del agua a la salida del reactor debe estar entre 45 a 50ºC para que se lleve a cabo un adecuado proceso de sulfonación

- ✓ La síntesis del LABSA de alto peso molecular se llevó a cabo en un reactor monotubular de película fina con una relación molar de 6,51, con una concentración de SO_3 de 6% (v/v) y sin el paso continuo de agua a la salida del reactor

- ✓ Los resultados obtenidos muestran que se puede obtener un LABSA de alto peso molecular con un 91,42 % de materia activa, usando SO_3 como agente de sulfonación

- ✓ El producto obtenido es de gran interés para Venoco ya que tiene una posible aplicación en la industria agroquímica ampliando la gama de este ácido sulfonico

BIBLIOGRAFÍA.

ASTM. AmericanSocietyforTestingMaterials.D-445 (2009). *Método para determinar la viscosidad cinemática de líquidos opacos y transparentes.*

ASTM. American Society for Testing Materials.D-4052 (2009). *Determinación de la densidad, densidad relativa y gravedad API de líquidos mediante el densímetro digital.*

ASTM. American Society for Testing Materials.D-1500 (2012). *Determinación del color ASTM de los productos derivados del petróleo (escala de color ASTM).*

ASTM. AmericanSocietyforTestingMaterials.D-93 (2005). *Método de ensayo para los puntos de inflamación y fuego mediante la copa abierta Cleveland.*

Benavides, F.; Delcós, J.; Frutos, C.; García, A. (2007). *Salud laboral: Conceptos y técnicas para la prevención de riesgos laborares*.3era edición. Editorial Elsevier. España.

Brown, T.; Lemay, H.; Bursten, B.; Burdge, J. (2004). *Química. La ciencia central.*9na edición. Editorial Person Educación. México

Castañeda, W.; Rivas, A. (2004). *Dimensionamiento de un sistema para la sulfonación de Ésteres metílicos del aceite de palma a nivel laboratorio.* Universidad Nacional de Colombia. Colombia.

Coronado K. (2010). *Síntesis y caracterización de surfactantes aniónicos del tipo alquilbencenossulfónicos, a partir de olefinas con intervalos de átomos*

de carbono entre C_{12}-C_{18}. Trabajo especial de grado. Universidad de Carabobo. Venezuela.

Cotton, F.;Wilkinson, G. (1995). *Química inorgánica avanzada.*Editorial Limusa. México.

Dabir, B., Riazi, M., & Davoudirad, H. (1996). *Modelling of a falling film reactor.* Chemical Engineering Science, 51, No.11, 2553-2558.

Eichhorn, P. (2001). *Surfactants and their aerobic degradation products: formation, analysis, and occurrence in the aquatic environment.* Disertación de tesis Doctoral. Universidad de Mainz, Alemania.

Fernández, R.; Mejías, T. (2002). *Diseño de una planta piloto para sulfonar un alquilato pesado lineal.* Trabajo especial de grado. Universidad de Carabobo. Venezuela

Foster, N. (1997). *Sulfonation and sulfation processes.* Chemithon Corporation. USA.

Gil, G. (2011). *Obtención de detergentes en polvo.* Universidad de Barcelona. España.

Groot, W. H. (1991). *Sulphonation Technology in the Detergent Industry.* Kluwer Academic Publisher, Netherlands.

Hewitt, G.; Shires, G.; Bott, T. (1994).*Process heat transfer.* CRC Press Inc.

Jakobi, G.; Lohr, A. (1987). *Detergents and textile washing.* Principles and Practice, Wiley-VCH VerlagGmbh.Weinheim, Germany.

Kirk, R.; Othmer, D. (1963). *Enciclopedia de tecnología química.*Unión tipografía. 1era edición. Editorial Hispano-Americano. Volumen 12 y 17. México.

Manual de estándares de proceso de sulfonación (2010). *Química Venoco.* Sección 1.

Matínez, D.; Sellie, M. (1998). *Mejoramiento del rendimiento de la reacción de sulfonación de dodecilbenceno lineal con una mezcla SO_3/Aire.*Trabajo especial de grado.Universidad de Carabobo. Venezuela.

MCcabe, W., Smith, J. (2003). *Operaciones básicas de ingeniería química.* Editorial Reverté, S. A. Volumen 1. España

Moot, R. (1996). *Mecánica de los fluidos aplicada.* 4ta edición. Editorial Prentice Hall. México D.F.

Myers, D. (2006). *Surfactants Science and Technology.* 3ra edición. Editorial Wiley Interscience. New Jersey

NVE. Norma Venoco. 120-P (2009). *Método de ensayo para determinar la composición de isómeros en el alquilbenceno lineal de alto peso por cromatografía de gases.* Basado en el método ASTM D-4337.

NVE. Norma Venoco. 500 (2008). *Análisis del ácido sulfúrico por titulación potenciometrica.*

NVE. Norma Venoco. 510 (2008). *Método para determinar el agua. Método Karl Fischer.*

NVE. Norma Venoco. 560 (2009). *Determinación de materia activa en ácido alquilbencenosulfónico por titulación manual.*

NVE. Norma Venoco. 565 (2009). *Material no sulfonable en ácido alquilbencenosulfónico por determinación gravimétrica.*

NVE. Norma Venoco. 535 (2008). *Análisis de color Klett.*

Rayner-Canham, G. (2000**).** *Química inorgánica descriptiva.* 2da edición. Editorial Prentice Hall. Mexico D.F.

Salager. J.L. (2002). *Surfactantes tipos y usos. Cuaderno FIRP 300.* Universidad de los Andes. Mérida, Venezuela

Salager. J.L. (2004). *Surfactantes III. Surfactantes Anionicos. Cuaderno FIRP S302-PP.* Universidad de los Andes. Mérida, Venezuela

Torres, J. (2009). *Producción de alfa-sulfo estearato de metilo en un reactor de película descendente.* Tesis doctoral, Universidad Nacional de Colombia.

Torres, J. (2010). *Revisión: Maquinaria usada para la elaboración de surfactantes aniónicos derivados del aceite de palma.* Revista Ingeniería e Investigación. ISNN: 1900-6608. Vol 4. Colombia

Torres, J.; Díaz L. y Sánchez F. (2008). *Sulfonación de ésteres metílicos del aceite de palma*. Revista Corpoica – Ciencia y Tecnologia Agroquímica 9(2), 77-87.

Wade, L. (1993). *Organic chemistry.* 2da edición. Editorial Prentice-Hall. Mexico D.F.

Yunus A. Cengel (2007). *Transferencia de calor y masa.* Un enfoque práctico. 3era edición. Editorial McGraw-Hill. México D.F.

APENDICE A

A.1. Determinación del peso molecular de cada isómero presente en el HAL 27:

$$PM_{(isomero)} = N^{o}_{(C\ en\ el\ anillo)} * PM_{(C)} + N^{o}_{(H\ en\ el\ anillo)} * PM_{(H)} + N^{o}_{(C\ en\ el\ isómero)} * PM_{(C)} + N^{o}_{(H\ en\ el\ isómero)} * PM_{(H)}.$$

Ec. 1. (Brown, T. y col. (2004))

Dónde:

$N^{o}_{(C\ en\ el\ anillo)}$ = Numero de carbonos en el anillo aromático del HAL 27.

$N^{o}_{(H\ en\ el\ anillo)}$ = Numero de hidrógenos en el anillo aromático del HAL 27.

$N^{o}_{(C\ en\ el\ isómero)}$ = Numero de carbonos en el isómero.

$N^{o}_{(H\ en\ el\ isómero)}$ = Numero de hidrógenos en el isómero.

$PM_{(C)}$ = Peso molecular del carbono (g/mol).

$PM_{(H)}$ = Peso molecular del hidrogeno (g/mol).

Cálculo tipo del peso molecular del isómero C10 presente en el HAL 27:

$$PM_{(C10)} = (6*12g/mol) + (5*1g/mol) + (10*12g/mol) + (21*1g/mol)$$

$$PM_{(C10)} = 218g/mol$$

A.2. Determinación del peso molecular promedio del HAL 27:

$$\text{Peso Molecular Promedio} = (\Sigma PM_{(Ci)} * \%Area_{(Ci)}/100)$$

Ec. 2. (McCabe, W., Smith, J. (2003))

Dónde:

$PM_{(Ci)}$ = Peso molecular de cada isómero presente en el HAL 27 (g/mol).
$\%Area_{(Ci)}$ = Porcentaje del área de cada isómero presente en el HAL 27.

Cálculo tipo del peso molecular promedio del HAL 27:

$$\text{Peso Molecular Promedio}_{(HAL\ 27)} = PM_{(C10)}*(0/100) + PM_{(C11)}*(0,02/100) + PM_{(C12)}*(2,24/100) + \ldots + PM_{(C33)}*(0,35/100) + PM_{(C34)}*(0,9/100)$$

$$\text{Peso Molecular Promedio}_{(HAL\ 27)} = 367,54\ g/mol$$

A.3. Determinación de la relación molar SO_3/HAL27:

$$\text{Relación Molar } SO_3/HAL27 = \text{mol } SO_3 / \text{mol HAL 27}$$

Ec. 3. (Groot, W. H. (1991))

$$\text{mol } SO_3 = \frac{\text{caudal}(so_3)*(1000ml/1L)*\rho so_3*(1h/60min)*T_R}{PMso_3}$$

$$\text{mol HAL 27} = \frac{\text{caudal}_{(HAL27)}*(3785,4ml/1gal)*\rho_{HAL27}*(1h/60min)*T_R}{PM_{HAL27}}$$

Dónde:

mol SO_3 = Moles del SO_3 (mol).
mol HAL 27 = Moles HAL 27 (mol).
ρso_3 = Densidad del SO_3 (g/ml).
ρ_{HAL27} = Densidad del HAL 27 (g/ml).
$PMso_3$ = Peso molecular del SO_3 (g/mol).

PM_{HAL27} = Peso molecular del HAL27 (g/mol).

T_R = Tiempo de reacción (min).

Cálculo típico de la relación molar SO_3/HAL27 para caudal de HAL 27 de 0,5 gal/h y 20 L/h de SO_3/Aire al 6% v/v:

$$\text{mol } SO_3 = \frac{20*0.06(\text{gal/L})*(1000\text{ml/1L})*1{,}92(\text{g/ml})*(1\text{h/60min})*35(\text{min})}{80{,}03\ (\text{g/mol})}$$

mol SO3 = 16,794 mol

$$\text{mol HAL 27} = \frac{0{,}5(\text{gal/h})*(3785{,}4\text{ml/1gal})*0{,}8589(\text{g/ml})*(1\text{h/60min})*35(\text{min})}{367{,}54\ (\text{g/mol})}$$

mol HAL 27 = 2,58 mol

Relación Molar SO_3/HAL27= 16,794mol / 5,58mol = 6,51

A.4. Determinación del balance de masa del ácido sulfónico:

100% = Materia Activa% + H_2SO_4% + Materia no sulfonable% + H_2O%

Ec. 4.(Groot, W. H. (1991)).

Dónde:

MA% = Porcentaje de materia activa.

H2SO4% = Porcentaje de ácido sulfúrico libre.

MNS% = Porcentaje de materia no sulfonable.

H2O% = Porcentaje de humedad.

Cálculo típico del balance de masa del ácido sulfónico para el 1er experimento con un caudal de HAL 27 de 0,5 gal/h

Balance masa = 91,17% + 4,14% + 3,38% + 1,31% = 100%

A.5. Determinación de la materia activa:

$$MA\% = \frac{V_T * N_T * (PM_{LABSA} + 80{,}03) * 10\%}{W_{LABSA}}$$

Ec. 5. (NVE 560)

Dónde:

N_T = Normalidad del titulante (eq/L).
V_T = Volumen del titulante (ml).
W_{LABSA} = Masa del LABSA (g).

Cálculo típico de la materia activa para el 1er experimento con un caudal de HAL 27 de 0,5 gal/h:

$$MA\% = \frac{5{,}4090 * 0{,}003868596 * (367{,}54 + 80{,}03) * 10\%}{1{,}0273} = 91{,}17\%$$

A.6. Determinación del valor ácido y H_2SO_4 libre:

$$Valor\ Ácido = \frac{V_{T2} * N_T * 56{,}1}{W_{LABSA}}$$

Ec. 6.(NVE-500)

$$H_2SO_4\% = \frac{(V_{T2} - V_{T1}) * 98{,}08 * N_T}{W_{LABSA} * 10}$$

Ec. 7. (NVE-500)

Dónde:

V_{T1} = Volumen del titulante en el primer punto (ml).
V_{T2} = Volumen del titulante en el segundo punto (ml).

Cálculo típico de la materia activa para el 1er experimento con un caudal de HAL 27 de 0,5 gal/h:

$$Valor\ Ácido = \frac{2{,}8007 * 1{,}2756 * 56{,}1}{1{,}1760} = 170{,}46\ \frac{mg\ KOH}{g\ muestra}$$

$$H_2SO_4\% = \frac{(2{,}8007 - 2{,}4116) * 98{,}08 * 1{,}2756}{1{,}1760 * 10} = 4{,}14\ \%$$

A.7. Determinación de la materia no sulfonable:

$$MNS\% = \left(\frac{W_{Fm} - W_f}{W_{LABSA}}\right) * 100\%$$

Ec. 8. (NVE 565)

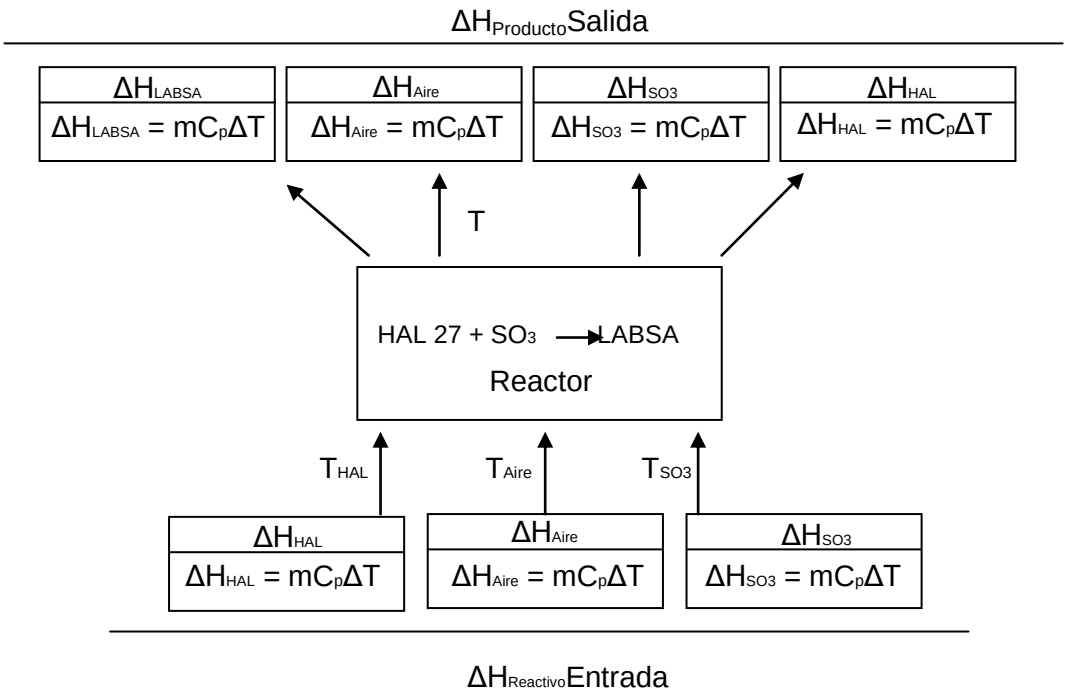
Dónde:

W_{fM} = Masa de la fiola con aceite (g).
W_f = Masa de la fiola (g).

Cálculo típico de materia no sulfonable para el 1er experimento con un caudal de HAL 27 de 0,5 gal/h.

$$MNS\% = \left(\frac{101{,}8805\ g - 101{,}7114\ g}{5{,}0044\ g}\right) * 100\%$$

A.8. Diagrama de flujo para el proceso de sulfonación que muestra la forma de calcular las entalpias de los componentes que entran y salen en el reactor:



$$\Delta H_R = \sum \Delta H_s + \sum \Delta H_e$$

Ec. 9. (McCabe, W., Smith, J. (2003)

Dónde:

H_R = Entalpia de reacción (KJ/Kg).

H_s = Entalpia a la salida del reactor (KJ/Kg).

H_e = Entalpia a la entrada del reactor (KJ/Kg).

T = Temperatura a la salida del reactor (C).

ΔT = Diferencia entre la temperatura de salida y entrada del reactor.

m = Velocidad de flujo de masa (Kg/h).

C_p = calor específico del fluido (KJ/Kg C).

Cálculo típico de la entalpia del HAL 27 con una caudal de 0,5 gal/h en la entrada del reactor.

$$m\,HAL = \frac{0{,}5\ gal}{h} + \frac{3785{,}4\ ml}{1\ gal} + \frac{0{,}8589\ g}{1\ ml} + \frac{1\ Kg}{1000\ g} = 1{,}6256\ Kg/h$$

$$\Delta H = 1{,}6256 \frac{Kg}{h} * \left(1{,}143\ \frac{KJ}{KgC}\right) * (50 - 25)C = 46{,}452\ \frac{KJ}{h}$$

A.9. Determinación del calor generado por el reactor:

$$Q_c = m\,(H_s + H_e)$$

Ec. 10. (McCabe, W., Smith, J. (2003)

Dónde:

Q_c = Calor generado fluido caliente (KJ/h).

Cálculo típico del calor generado por el reactor:

$$Q_c = 84{,}491\ \frac{KJ}{h} - 12{,}860 \frac{KJ}{h} = 71{,}631\ \frac{KJ}{h}$$

A.10. Determinación del calor absorbido por el H_2O:

$$Q_f = -Q_c$$

$$Q_f = m\,(H_s + H_e)$$

Ec. 11. (McCabe, W., Smith, J. (2003)

Dónde:

Q_f = Calor absorbido fluido frio (KJ/h).

$$m_{H20} = \frac{71{,}631\frac{KJ}{h}}{41{,}03\frac{KJ}{hC} * (47C - 25C)} = 1{,}746\ \frac{Kg}{h}$$

APENDICE B.

B.1: Isómeros presentes en el HAL 27 con su peso molecular y con su porcentaje de área.

ISOMERO	PM (g/mol)	%Área
C10	218	0
C11	232	0,02
C12	246	2,24
C13	260	6,49
C14	274	12,99
C15	288	1,21
C16	302	1,98
C17	316	1,39
C18	330	1,68
C19	344	1,33
C20	358	3,25
C21	372	5,53
C22	386	14,61
C23	400	16,69
C24	414	20,77
C25	428	5,92
C26	442	1,95
C27	456	0,35
C28	470	0,11
C29	484	0,02
C30	498	0,02
C31	512	0,03
C32	526	0,17
C33	540	0,35
C34	554	0,9

B.2: Condiciones de operación para el 1er experimento en el reactor de película fina.

Parámetros	**Valores**				
Caudal del HAL 27 (gal/h)	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8
Caudal del SO3 (L/h)	20	20	20	20	20
Tiempo de purga (min)	15	15	9	9	9
Tiempo de reacción (min)	40	40	30	30	30
Temperatura promedio de SO_3/Aire (±1)ºC	31,2	32,1	32,4	31,6	32,3
Temperatura promedio de $H_2O_{(s)}$ (±1)ºC	46,8	46,8	47,2	47,8	50,0
Temperatura promedio de $H_2O_{(E)}$ (±1)ºC	31,8	31,8	32,1	32,6	32,8
Temperatura promedio del producto (±1)ºC	38,2	39,1	40,2	41,0	42,3
Masa del producto (0.0001)g	53,4251	60,2014	79,0039	84,2016	114,034

B.3: Condiciones de operación para el 2do experimento en el reactor de película fina.

Parámetros	**Valores**				
Caudal del HAL 27 (gal/h)	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8
Caudal del SO3 (L/h)	20	20	20	20	20
Tiempo de purga (min)	5	5	3	3	3
Tiempo de reacción (min)	30	25	20	20	20
Temperatura promedio de SO_3/Aire (±1)ºC	32,2	32,4	32,1	32,6	32,9
Temperatura promedio de $H_2O_{(s)}$ (±1)ºC	35,9	37,5	37,5	37,1	37,2
Temperatura promedio de $H_2O_{(E)}$ (±1)ºC	31,3	31,6	31,9	32,8	32,6
Temperatura promedio del producto (±1)ºC	38,8	36,5	35,28	33,8	34,2
Masa del producto (0.0001)g	18.5982	21,6785	37,4479	56,9715	81,2151

B.4: Condiciones de operación para el 3er experimento en el reactor de película fina.

Parámetros	**Valores**			
Caudal del HAL 27 (gal/h)	0,5	0,5	0,5	0,5
Caudal del SO3 (L/h)	20	20	20	20
Caudal de Aire en el proceso (ft^3/h)	0,50	0,35	0,15	0,0
Tiempo de purga (min)	9	9	9	9
Tiempo de reacción (min)	30	30	30	30
Temperatura promedio de SO_3/Aire (±1)ºC	31,5	34,4	34,2	32,4
Temperatura promedio de $H_2O_{(s)}$ (±1)ºC	37,2	37,8	40,15	47,2
Temperatura promedio de $H_2O_{(E)}$ (±1)ºC	32,3	33,2	33,9	32,1
Temperatura promedio del producto (±1)ºC	38,2	40,4	42,32	40,2
Masa del producto (0.0001)g	63,2996	68,4241	74,3117	79,0039

B.5: Condiciones de operación para sulfonar el HAL 27 en el reactor de película fina.

Parámetros	Valores
Caudal del HAL 27 (gal/h)	0,5
Caudal del SO3 (L/h)	20
Caudal de Aire en el proceso (ft^3/h)	0,0
Tiempo de purga (min)	9
Tiempo de reacción (min)	30
Temperatura promedio de SO_3/Aire (±1)ºC	31,8
Temperatura promedio de $H_2O_{(s)}$ (±1)ºC	47,6
Temperatura promedio de $H_2O_{(E)}$ (±1)ºC	32,4
Temperatura promedio del producto (±1)ºC	41,2
Masa del producto (0.0001)g	78,1551