Biblioteca Digital
F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR
BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis de Posgrado

Contribución al estudio de los detergentes y humectantes a partir de los destilados del petróleo

Ipola, Casto Alfonso de

1952

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:
Ipola, Casto Alfonso de. (1952). Contribución al estudio de los detergentes y humectantes a partir de los destilados del petróleo. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0709_Ipola.pdf

Cita tipo Chicago:
Ipola, Casto Alfonso de. "Contribución al estudio de los detergentes y humectantes a partir de los destilados del petróleo". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1952. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0709_Ipola.pdf

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

Dirección: Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires.
Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

Contacto: digital@bl.fcen.uba.ar

GEOLOGIA Y GENESIS

DEL YACIMIENTO ESTANNIFERO DE "SAN CRISTOBAL"

por

JUAN CARLOS FERNANDEZ LIMA

Ensb. final. 571

GEOLOGIA Y GENESIS

DEL YACIMIENTO ESTANNIFERO DE "SAN CRISTOBAL"

POR

JUAN CARLOS FERNANDEZ LIMA

Estab. fund. 571

GEOLOGIA Y GENESIS

DEL YACIMIENTO ESTANNIFERO DE "SAN CRISTOBAL"

por

JUAN CARLOS FERNANDEZ LIMA

Trab. final: 571

GEOLOGIA Y GENESIS

DEL YACIMIENTO ESTANNIFERO DE "SAN CRISTOBAL"

por

JUAN CARLOS FERNANDEZ LIMA

Trab. final: 571

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

"CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LOS DETERGENTES Y HUMECTANTES A PARTIR DE DESTILADOS DEL PETROLEO".

---

por CASTO ALFONSO de IPOLA

-1952-

Tesis: 709

709

FCEFN-BA

AGRADEZCO la gentileza del Doctor Carlos Gini Lacorte de patrocinar esta tesis y de los Dres.Sanchez y Margherite por su colaboración en la revisación de la misma

FCEFN-BA

A mi querida Madre.....

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LOS DETERGENTES Y HUMECTANTES A PARTIR DE DESTILADOS DEL PETROLEO.

I.- Introducción:

a) Concepto de los detergentes
-De uso doméstico
-De uso industrial

b) Aplicación actual de los detergentes
-En América
-En Europa
-Sipnosis

II.- Obtención de los sulfónicos en la Industria del Petróleo

-Acido sulfúrico
-Sludges o lodos
-Otros métodos

III.- Obtención de los sulfónicos por sulfo-cloración

a) Antecedentes
b) Sin catalizadores
c) El uso de catalizadores
-Peróxidos
-Luz ultravioleta
d) Fracciones de hidrocarburos utilizadas
-Kerosene base parafínica
- " " aromática
- " " nafténica
-Gas oil
-Extractos de distintas etapas de tratamientos de los hidrocarburos
-Sludges o lodos

IV.- Obtención de los sulfónicos por sulfo-oxidación

-Antecedentes
-Luz solar
-Anhidrido acético
-Hcl, acetona, etc.
-Combinación de procesos

V.- Separación y propiedades físico-químicas de los detergentes obtenidos.

-Soluciones alcohólicas
-Otros métodos
-Tensión superficial
-Tensión interfacial
-Humectancia
-Espuma
-Etc

VI.- CONCLUSIONES

Se denominan detergentes, según el Diccionario de Química (1):"Sustancias que sirven para limpiar tejidos y objetos diversos".-

En un principio esta definición incluía a los jabones, tan es así que el mismo Diccionario antecitado, prosigue: "..... los más usados son los jabones o sales alcalinas de ácidos grasos .....".- Sin embargo hoy día, se tiende a establecer un distingo entre los jabones obtenidos por saponificación de ácidos grasos naturales y aquellos que teniendo iguales o mejores propiedades se obtienen por vía de síntesis o bien con materias primas distintas hasta las hoy utilizadas en la preparación de los jabones.

Por otra parte "detergente" en su sentido incluye a los jabones, pues "detergencia" es una propiedad físico-química de muchas sustancias y en las que se hallan incluidos los jabones.

Posteriormente se empleó la palabra "detergente" y se la aplicó a ciertas sustancias, obtenidas por vía de síntesis, que tenían propiedades tenso-activas y su empleo en lugar de los jabones se deben a muchas razones, entre las que pueden mencionarse las siguientes:

El uso del jabón presenta ciertas desventajas, como el de no poder usarse en aguas duras o saladas, y si bien puede variarse la misma, sobre todo la debida a la presencia de sales de calcio, magnesio, etc., sea por un tratamiento químico a base de hidróxido de calcio, magnesio, etc., sea por un tratamiento físico o por aditivos agregados al jabón (fosfato trisódico,etc.),existen otras razones más poderosas, que obligan a ciertos paises a sustituir la materia prima que se utiliza para preparar los jabones usados en la economía doméstica, la principal es que esas materias primas tienen mucho valor en la alimentación humana.

De ahí la necesidad de emplear agentes lavantes artificiales que no tengan como bases las materias primas antecitadas, pero que sean capaces de sustituirlas sin desventajas apreciables.

Por otra parte la industria y en especial la textil, buscaba desde hace siglos substitutos del jabón, dado que el uso del mismo le ocasionaban no pocas dificultades, entre otras la tinción de los tejidos.

Fueron los primeros o precursores los aceites sulfonados, cuyo representante clásico, lo fué el aceite castor sulfonado o aceite para Rojo Turco.

Apareciendo mucho más con el transcurso del tiempo, sea por las necesidades prácticas o ensayos en pequeña escala (laboratorio, semi-industrial o industrial), se fué estableciendo paulatinamente las principales características que constituyen o que contribuyen a formar una sustancia activadora de superficie, entre las cuales merecen citarse las siguientes:

1° : Que posean una larga cadena parafinica no menor de C_{12} y preferiblemente C_{12} a C_{18};

2° : Que en sus extremos lleve por lo menos una agrupación química soluble en agua;

3° : Que su peso molecular oscile entre 200 - 1000.

Posteriormente se fueron precisando las características de los detergentes, de acuerdo a ciertas funciones, como la de que la presencia de grupos carboxilicos dá compuestos detergentes y emulsificantes, aunque no son convenientes para usarselos en aguas duras. El resto de sulfato confiere mucha humectancia y estabilidad frente a las aguas duras, pero poca detergencia. Que la presencia accesoria de la función éster de ácido graso aumenta la estabilidad de las soluciones.

Por último aquellos compuestos, en los cuales se ha eliminado las funciones ionizables presentan la ventaja de dar acti-

vedores estables no solamente en aguas duras, si que tambien insensibles a las variaciones del pH y capaces, por lo tanto de poder ser empleados en soluciones fuertemente ácidas o alcalinas.

En hoja aparte se tiene un cuadro sipnotico de las características fundamentales que deben reunir los detergentes y sus funciones principales.

Todo lo expresado hasta ahora, parece indicar que los detergentes solo tienen su aplicación en la economía doméstica, y que su campo se encuentra limitado a ella. No solo no es verdad, sino que puede agregarse que el uso de los detergentes en la economía doméstica es de aplicación más bien reciente, dado que el principal problema no es solamente reemplazar al jabón, ya sea por la necesidad de utilizar las materias primas que contribuyen a formarlo en otras ramas, si que tambien para hallar substitutos en aquellos paises que no disponen de suficiente materias primas o bien por que su utilización no es conveniente.

Por otra parte el detergente no tiene solamente la función de laver, como se dice en sentido general, un detergente tiene muchas propiedades, como consecuencia de su facultad tenso-activa, así por ejemplo en la Industria del Petróleo, suele utilizarse lo para estabilizar emulsiones o bien para destruirlas; para mejorar los insecticidas confiriéndoles más toxicidad o estabilizando los componentes que constituyen un insecticida.- En otras industrias como la del tanino, del caucho (en las etapas de vulcanización, masticación, etc.,), en medicina, etc.

Podría seguir enumerando las aplicaciones de los detergentes, pero solo me limitare a sintetizar los principales, que lo hago en un cuadro adjunto, extractado y resumidos de acuerdo a las necesidades industriales del país.

En especial, me dedique en esta tésis a detergentes, obte

CLASIFICACION DE LOS DETERGENTES

PREDOMINA EL ANION	BASE ALIFATICA	Jabones: $C_{15}H_{31}COOH$ - ac.palmitico (1); $C_{17}H_{33}COOH$ - " oleico; $C_{17}H_{35}COOH$ - " estearico
		Aceites sulfonados (De origen vegetal o mineral - $R\ CH_2.COOH$
		Alcoholes sulfonados ($R.CH_2.O.SO_3H$
		Amidas sulfonadas ($R.CH_2.CO.N(CH_3).SO_3H$
	BASE AROMATICA	Alquil-benceno-sulfonicos-Ar-$R.SO_3H$
		Alquil-naftalen-sulfonicos

PREDOMINA EL CATION	BASE ALIFATICA	Condensación del $(C_{17}H_{33}CO.NH.CH_2.NH.(CH)_2)$ x
	BASE AROMATICA	$(C_{16}H_{33}.N.R.)$ x Derivados de la piridina
	BASE MIXTA	$C_{17}H_{33}CO.NH.R.COON$ (Enzimas)

NO IONICOS	BASE ALIFATICA	$R.O.(C_2H_4O)_nC_2H_4OH$ (Cond.del ox.etileno)
	BASE AROMATICA	$R.O.(C_2H_4O)n$ - R: arilico
	BASE MIXTA	$R.O(C_2H_4O)_n.R'$ R: alquilico - C_{12} - C_{16}; R': arilico-naftílico

Biblioteca Digital
F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR
BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis de Posgrado

Página no digitalizada

Tipo de material: Lámina

Alto: 69

Ancho: 65

Descripción: Gráfico I

Esta página no pudo ser digitalizada por tener características especiales. La misma puede ser vista en papel concurriendo en persona a la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir.

This page could not be scanned because it did not fit in the scanner. You can see a paper copy in person in the Central Library Dr. Luis Federico Leloir.

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

Dirección: Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires.
Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

Contacto: digital@bl.fcen.uba.ar

nidos en la industria del petroleo, que en nuestra Patria, recien hoy se ha iniciado, y en la del petróleo en muy pequeña escala.

Entre los más fundamentales y quizas los más recientes son los derivados sulfónicos los principales, sean los sulfonatos de hidrocarburos alifáticos o aromáticos o mixtos:

$C_nH_{2n+1}.SO_3H$ - $C_6H_5.SO_3H$ - $C_nH_{2n+1}.C_6H_4.SO_3H$

y en forma general:

$R.SO_3H$ $Ar.SO_3H$ $R.Ar.SO_3H$

En especial la idea del suscripto, era la obtención de compuestos sulfónicos a partir de destilados del petróleo, esencialmente parafinicos.

En el gráfico I, he representado las distintas fracciones del petróleo y sus puntos de ebullición en función con el número de átomos de carbono que abarcan cada una de las mismas, se observa que las fracciones más indicadas son el kerosene, gas oil y diesel oil, las cuales dan como promedio hidrocarburos con C_{14}-C_{16} y C_{18}, es decir similares a la cadena de los jabones.

En cuanto a la obtención de sulfónicos en la industria del petróleo, tiene como base la acción del ácido sulfúrico concentrado o fumante sobre fracciones de hidrocarburos, en especial la del kerosene.

En resumen de los principales métodos de la obtención de sulfónicos en la industria del petróleo, son los que menciono a continuación:

1°) Acción del ácido sulfúrico de concentración creciente, sobre cargas seleccionadas (nafta, kerosene, aceites, etc.) en varias etapas con tiempo y temperatura de tratamientos controlados y la posterior extracción de los derivados sulfónicos con diferentes solventes, como ser agua, alcohol etílico, sales, etc.

2°) Extracción de los sulfónicos de lodos o "sludges" obtenidos en la elaboración de aceites medicinales, aceites incoloros o vaselinas líquidas como se les denomina comunmente, cuya constitución suele ser de aceites lubricantes de viscosidades que oscilan entre los 80 y 350 SSU a 38°C., y que al final del tratamiento presentan como características principales la de ser insípidas, de color claro cristalino y de no presentar fluorescencia ni olor.

Por lo general esos aceites se preparen de cortes lubricantes livianos, ya refinados o nó, los que se tratan con ácido sulfúrico de 93 %, aplicando el ácido en cinco cargas y enfriando el aceite a 15°C entre cada tratamiento, separando el sludge en cada tratamiento; el aceite previa neutralización se redestila, utilizándose inyección de vapor o vacío, se desparafina y entonces se lo trata con ácido sulfúrico fumante (20%) en dos etapas a 15°C., aquí se separa el principal sludge y en el cual se encuentran los sulfónicos, que se recuperan por medio del alcohol metílico, previa neutralización del mismo.

Existen otros procedimientos para la extracción de los sulfónicos de los que me ocuparé más adelante.

Esta es una fuente de sulfónicos, pero la tesis que desarrollo es encontrar esos derivados por caminos menos drásticos, que los utilizados hasta hoy, es decir eludir el uso del ácido sulfúrico concentrado y en ese sentido, los procedimientos que considero más viables son los que ocupan la parte fundamental de mi tesis, a saber:

OBTENCION DE ALQUIL-SULFONATOS POR SULFOCLORACION

Poco después de la terminación de la guerra, se conocieron algunos procedimientos para la obtención de derivados sulfónicos eludiendo el uso del ácido sulfúrico fumante.

Era uno de ellos la acción combinada del anhidrido sul-

furoso y cloro sobre una carga especial de hidrocarburos alifáticos y en la presencia de luz ultra-violeta:

$$C_nH_{2n+2} + SO_2 + Cl_2 \text{-------} C_nH_{2n+1}.SO_2Cl + HCl$$

$$C_nH_{2n+1}.SO_2.Cl + 2NaOH \text{----} C_nH_{2n+1}SO_3Na + NaCl + H_2O$$

En realidad se trataba de la aplicación de una patente solicitada en 1936 por C.F.Reed, la que se refiere a un método para obtener sulfonicos alifáticos reaccionando una carga de hidrocarburos parafínicos con cloro y anhidrido sulfuroso, utilizando un exceso de éste último entre 50-300% y en la presencia de luz actinica o ultravioleta. Agregando que se obtenian derivados cloro-sulfonatos, los que eran hidrolizados por medio de hidróxido de sodio o carbonato, obteniéndose derivados sulfónicos que manifestaban ser buenos detergentes y agentes lavantes.

La interpretación química del proceso:

$$Cl_2 \rightarrow 2\ Cl^-$$

$$RH + Cl^- \rightarrow R^- + HCl$$

$$R + SO_2 \rightarrow R\ SO_2$$

$$R\ SO_2 + Cl^- \rightarrow R.SO_2Cl$$

Eludiendo momenteneamente otras interpretaciones.

Las dificultades que se presentaron a Europa, y en especial a Alemania para la obtención de agentes lavantes, sobre todo por la falta de materias primas fundamentales para tales fines, y como en esa época tenian una fracción semi-pesada del "Kogasin", fracción de hidrocarburos que era obtenida por vía de sintesis a partir del:

$$nCO + nH2 \rightarrow C_nH2n+2, C_nH_2n+1, \text{ etc.}$$

y observando que los principales detergentes suelen contener entre C_{12} a C_{18} y la fracción en cuestión reunia en promedio C_{15}, se penso utilizarla directamente, pero debió eliminar previamente todos los olefinicos, ya que con ellos la reacción es de con-

trol muy difícil por la serie de productos secundarios que se producen cuando se los quiere sulfo-clorar, para lo cual se sometía la carga a procesar a una etapa previa de hidrogenación, utilizando como promotor Ni o W a 250-300°C y bajo una presión de 200 atmosferas y la misma se sulfo-cloraba en presencia de luz ultravioleta:

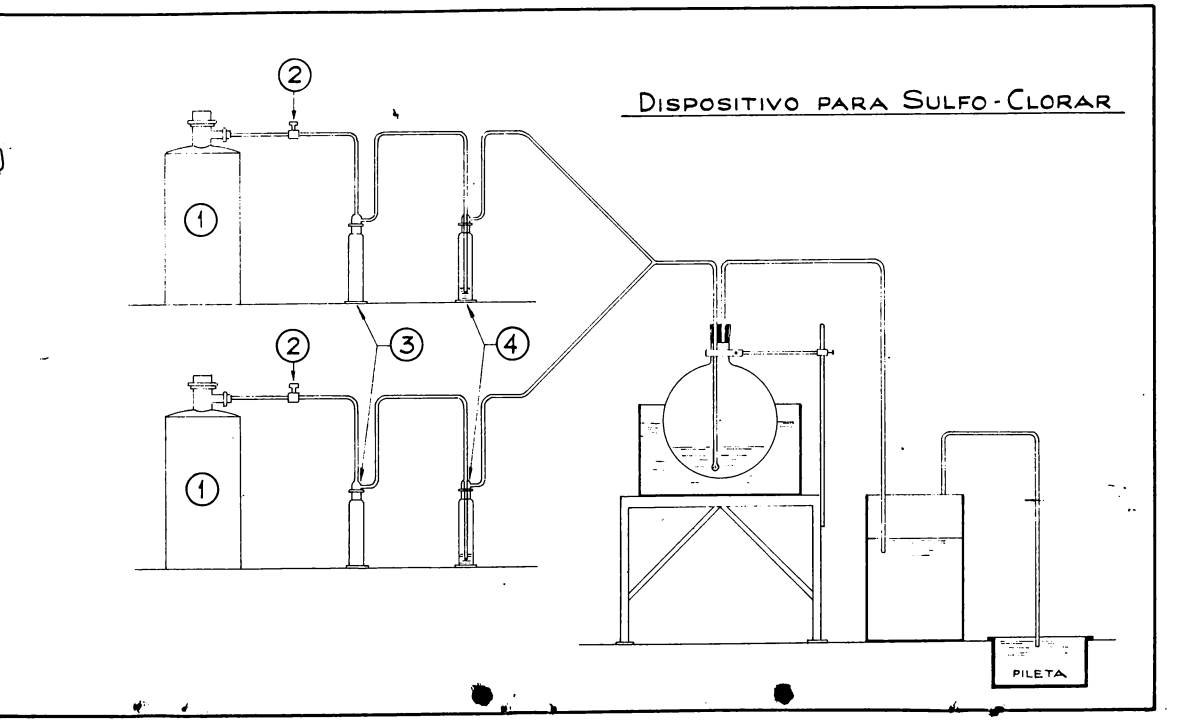
$$C_nH_{2n+2} + SO_2 + Cl_2 \longrightarrow C_nH_{2n+1}.SO_2Cl + HCl$$

Luego una hidrolisis de cloro-sulfónicos, a temperaturas distintas permitía la obtención del respectivo sulfonato.

$$C_nH_{2n+1}.SO_2Cl + NaOH \longrightarrow ClNa + H2O + C_nH_{2n+1}.SO_3Na$$

Sobre esta base el suscripto, teniendo en cuenta de acuerdo al cuadro del gráfico 1), existen hidrocerburos, mejor dicho fracciones que reunen en promedio un número de átomos de carbono C12 - C14 - C16 y C18, y además esas cargas podian ser esencialmente parafinicas, parafínicas olefínicas, o mezclas, con las cuales realicé una serie de ensayos al aire libre utilizando al respecto un balón pyrex de 3 litros de capacidad, de acuerdo al esquema, en el cual (1) (1) son dos tubos de anhidrido sulfuroso y cloro respectivamente (2) (2) llaves de agujas para controlar la descarga de los gases (3) son frascos trampas para evitar que el producto al retroceder por algún factor, penetre en los cilindros, (4) son dos frascos burbuleadores conteniendo ácido sulfúrico o kerosene, luego mediante una "Y" se guian al balón de reacción y descargando los gases reaccionantes y el exceso en un recipiente conteniendo soda solvay y finalmente a una pileta con agua en circulación tal como se esquematiza en la figura adjunta.

Todos los ensayos de sulfo-cloración los realicé utilizando como promotor luz solar, de acuerdo a la bibliografía con-


DISPOSITIVO PARA SULFO-CLORAR
1
2
3
4
PILETA

sultada y a razones prácticas (el no poder utilizar una lámpara de luz ultravioleta conveniente) y teniendo en cuenta que en los días claros la luz solar suele alcanzar un valor cercano a los 3000 Å (8), y siendo que la zona de excitación para el cloro comienza en la visible alrededor de los 4000 Å y finaliza en los 2500 Å, siendo similar para el anhidrido sulfuroso, es decir que indicaría que la sulfo-cloración puede realizarse con luz solar directamente, proceso que se comprueba experimentalmente, aunque teniendo en cuenta que son muy variables las condiciones atmosféricas, es preferible llevar a cabo esas operaciones perfectamente controladas, para lo cual es conveniente realizar las mismas con luz ultra-violeta o bien con una lámpara de las denominadas "luz de sol" de una potencia de 150 watt.

Por otra parte, el período de sulfo-cloración debe ser mucho mayor y si bien puede realizarse esos trabajos en obscuridad absoluta, y en ese sentido es muy apropiado el peróxido de benzoilo, peróxido laurico, o ciertos fosfatos orgánicos, en proporción de 0,1 - 1% de la carga a procesar, o bien utilizando ondas ultra-cortas, pero no es aplicable en escala industrial.

Continuando con la parte práctica de mi tesis, las operaciones de sulfo-cloración se extendían a lo más durante un lapso de seis horas, a continuación determinaba la densidad del producto para dejar el mismo durante un día al aire libre a efectos de eliminar el exceso de anhidrido sulfuroso. Sobre este punto, debo agregar que generalmente la relación cloro:anhidrido sulfuroso como se indica en los respectivos cuadros, siempre agregaba anhidrido sulfuroso en exceso, aunque los mejores ensayos se encuentran cuando la relación es casi la misma de uno a otro gas. Luego otras veces, para abreviar efectuaba un lavado rápido con agua helada o bien agitaba con aire la masa para eliminar gases no reaccionantes.

Un ensayo del producto que era factible hidrolizar y tener una idea del álcali que debía agregar, orienta respecto al porcentaje de sulfónicos obtenidos:

$$R.SO_2Cl + NaOH \longrightarrow R.SO_3Na + ClNa$$

Aunque generalmente la neutralización la llevaba a cabo con papel de tornasol o fenolftaleina, agregando un exceso de álcali (generalmente un 2% del producto tratado y de acuerdo a trabajos anteriores), más una cantidad de agua, calentando y agitando la masa alrededor de los 70°C. con el objeto de obtener los respectivos sulfónicos:

$$R.SO_2Cl + H.OH \longrightarrow R.SO3H + HCl$$

$$R.SO3H + Na.OH \longrightarrow R.SO3Na + H2O$$

Aunque como lógica consecuencia lo que se obtiene es en realidad los sulfonatos.

A continuación en un vaso de precipitación apropiado o en un balón con refrigerante a reflujo y agitando la masa la sometía a un calentamiento alrededor de los 70°C, para luego destilándolo a baja presión, quedando en el balón como residuos los respectivos sulfonatos.

El residuo, es decir los sulfónicos fueron sometidos a pruebas físico-químicas que resumiré más adelante.

En cuanto a la capa de hidrocarburos destilados, mejor separados en la decantación, fueron tambien sometidos a pruebas de destilación, reciclo, etc., para observar la variación de la curva de destilación, composición de mezclas, sulfónicos obtenidos y residuos de arométicos. En conclusiones diré los resultados obtenidos.

Las cargas utilizadas en las etapas de sulfo-cloración eran esencialmente parafínicas, pero con la variante que en muchos de esas cargas contenían un buen porcentaje de hidrocarburos

aromáticos y observar si es factible la obtención de aril-alquil sulfónicos o mezclas. Interpretandose que las siguientes reacciones químicas son factibles: (9)

$$C_6H_6 + SO_2 + Cl_2 \longrightarrow C_6H_5.SO_2Cl + HCl$$

En forma general:

$$Ar.H + SO_2 + Cl_2 \longrightarrow Ar.SO_2Cl + HCl$$

$$Ar.RH + SO_2 + Cl_2 \longrightarrow Ar.R.SO_2Cl + HCl$$

$$ArH + RH + SO_2 + Cl_2 \longrightarrow Ar.SO_2.Cl.R + HCl$$

Sobre estos pasos, las condiciones de operación a mi criterio deberán repetirse en condiciones más rigurosas, pues dificultades insalvables de control me impidieron una comprobación estricta del proceso en sí. Solo debo agregar que es necesario la inducción de un catalizador deshidrogenante y en especial del tipo del cloruro de aluminio, siendo a mi entender el que mejor se adaptaría para obtener los aril - alquil - sulfónicos.(10)

Todos los ensayos a que me refiero, se encuentran resumidos en los gráficos, que figuran a continuación.-

En el cuadro I) figuran los resultados obtenidos, con una carga de hidrocarburos esencialmente parafínicos, observandose que el rendimiento es prácticamente despreciable hasta los 10 °C, creciendo paulatinamente hasta los 40°C, encontrandose el mejor rendimiento alrededor de los 35°C.

Como observaciones figuran algunas pruebas cualitativas como ser solubilidad en aguas duras o en aceites de petróleo.

Como ensayos cruxiales tomé especialmente pruebas de tensión superficial e interfacial.-

En el cuadro II) se esquematiza las condiciones de operación y resultados obtenidos con una carga que contenia un 28.4 % de arométicos (11). Tambien en estos ensayos se observa un bajo rendimiento de sulfonatos hasta los 10°C. y luego aumenta. En es

tos ensayos encontré algunas dificultades en la separación de los sulfonatos por destilación a baja presión, en especial en los indicados con 8) y 9), pués quedaba un residuo altamente carbonoso, y si bien manifestaba en ciertos ensayos cualitativos de ser buen espumígeno, detergente y humectante, son muchas las etapas de purificaciónque se necesitan para obtenerlo més claros, por lo cual ningún ensayo lo llevé més alla de los 50°C.

El cuadro (III), trabajé con una carga de Gas Oil, cuyas características realizadas mediante tentativas de estudio realizadas por un compañero de trabajo, eran parafínicas o mezclas (parafínicas y aromáticas). En ninguno de los ensayos proyectados el suscripto utilizó mezclas parafínicas y cicloparafínicas, pués los petróleos argentinos a éstos últimos los contienen en muy poca cantidad.

El Gas Oil, a mi entender, es la carga que mejores características presenta para obtener derivados sulfónicos alifáticos.

Por último ensayos sobre lodos (ácidos) y sludges no fueron esquematizados, porque resultaba penosa su extracción y a través de los mismos, debo manifestar que algunos de ellos no deben ser sulfoclorados, sino solamente clorados (sludges ácidos) y luego hidrolizados sobre todo en ciertos extractos que contienen un alto porcentaje de anhidrido sulfuroso (Edeleano). Sobre el particular me referiré en conclusiones.

CUADRO 1.- BASE DE FLUIDO

Densidad: 0,822 (15°C) - Color : 3.0 P.gota: 187°C. - 50 % : a 215°C. - Maxima: 260°C.

Nº de Ensay.	cc. de a prod.	Proceso	Temper. °C	Tiempo hs.	Densidad prod.trat.	Rend. %	OBSERVAC.
1	500	SO2+Cl2	-5	4	0,840	En promedio el rend.era de 1 %.	Luz natural
2	500	" "	0	4	0,840		
3	500	" "	5	4	0,842		" "
4	500	" "	10	4	0,840	1,4	" "
5	500	" "	15	4	0,842	1,5	" "
6	500	" "	20	6	0,846	1,5	" "
7	500	" "	30	6	0,852	2.	" "
8	500	" "	40	6	0,850	2,8	" "
9	500	" "	50	6	0,860	3.	" "
10	500	" "	50	6	0,858	2,5	" "
11	500	" "	60	6	0,860	2,5	" "

NEROSENE BASE AROMATICO

Densidad: 0,810 (15°C) - Color: 30 - P.Gota: 166°C - 50 % : 234°C - Máxima : 26°C.

Porcentaje de aromáticos: 22,4 %

Nº de ensayos :	cc. de prod. a procesar :	Proceso	Temperat. °C.	Tiempo hs	Densidad 15°C.	Rendim. %	OBSERVAC.
1	500	SO_2+Cl_2	-8	4	0,825	0,4%	Al igual que
2	500	" "	0	4	0,830	0,4%	los anteriores,
3	500	" "	10	4	0,832	1,4%	las pruebas
4	500	" "	20	4	0,828	2,5%	fundamentales
5	500	" "	20	6	0,845	2,8%	figuran en
6	500	" "	30	6	0,860	3,0%	conclusiones.
7	500	" "	40	4	0,850	3,0%	
8	500	"(2)"	50	4	0,880	5,0(3)	
9	500	" "	60(4)	4	1,052	(6)	

(1) La relación de SO_2:Cl_2 variaba en los ensayos desde 4:1 a 2:1; (2) Relación 1:1; (3) Se observaba muy negros los sulfónicos; (4) Es la temperatura al iniciar el ensayo, notandose variaciones en más o menos 5°C.; (6) Dejó un residuo carbonoso en extremo, siendo difícil separarlo del balón por solventes.

GAS OIL DAS[illegible]

Densidad: 0,8632 - Color [illegible] 2% [illegible] - P.gota: 220° - 14 % a: 280°C - 320: 58% - 357 : 84 %
" : 0,8609 - " : 2 " - P.gota: 226° - 42 " ": 280°C - 320: 68% - 357 : 90 %

Nº de Ensayos	cc.de prod. a procesar	Proceso (1)	Temperat. °C.	Tiempo (hs)	Densidad prod.trat.	Rend. %(2)	OBSERVAC.
1	500	SO_2+Cl_2	0°	6	0,882	3	Al final de
2	500	" "	0°	6	0,880	3	este trabajo
3	500	" "	10°	4	0,880	3	se dan las
4	500	" "	10°	6	0,886	3½	pruebas fun-
5	500	" "	20°	4	0,882	3	damentales:
6	500	" "	20°	6	0,885	4	T.Superfic.
7	500	" "	30°	4	0,880	4	" Interfac.
8	500	" "	30°	6	0,885	4½(3)	y Humectan-
9	500	" "	40°	4	0,876	-	cia.
10	500	" "	40°	6	0,870	4'(4)	

(1) La relacion era de 1:1 o 2:1, manteniendo una relación real de 240 burbujas de SO_2 por 200 de Cl_2 con muy pequeñas variaciones en los ensayos 1 - 3 - 5 y 8. En los otros habian fluctuaciones un poco mayores observando en algunos casos 3:1 a 6:1, deficiencia de la válvula y otro factor (sobreenfriamiento de los tubos de cloro y anhidrido sulfuroso).
(2) El rendimiento se expresa como producto bruto;
(3) " " " " " " " observandose un producto mas obscuro se aclara con NaClO
" " " " " " " .

IV. PROCESO DE OBTENCION DE COMPUESTOS SULFONICOS POR SULFO - OXIDACION.-

Muy recientemente se conoció este proceso enunciado en el epígrafe y cuando seguí ese camino de introducción de sulfónicos por medio del anhidrido sulfuroso y oxígeno, si bien solo tenía referencias someras del mismo (12), comprobé con posteriridad que era un proceso sencillo y sobre todo económico, aparte de que es un procedimiento menos corrosivo para el equipo a utilizar cuando se desee llevarlo a una escala mayor.

Enumero a continuación los caminos viables, para llevar a cabo la introducción de sulfónicos en hidrocarburos y en especial parafínicos.

a) $C_nH_{2n+2} + O_2 \xrightarrow{\text{luz u.v}} C_nH_{2n+1}.SO_3H + \frac{1}{2}O_2$

b) $R.H + SO_2 + O_2 \xrightarrow{AcO_2} R.SO_2OO.CO.CH_3 + CH_3COOH$

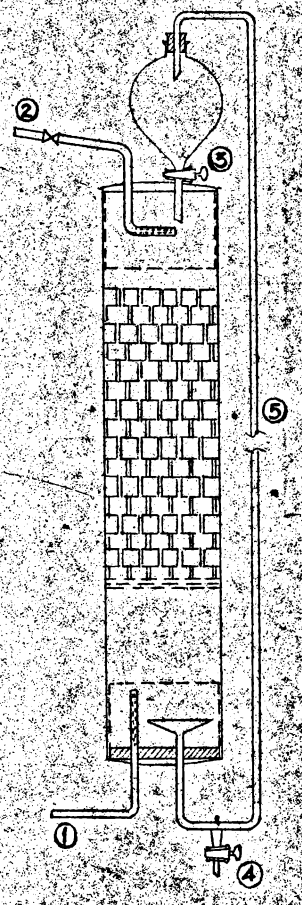
$R.SO_2OO.CO.CH_3 \xrightarrow[OH]{H} R.SO_3H + CH_3COOH + \frac{1}{2}O_2$

c) $R.H + 2SO_2 + H_2O + O_2 \xrightarrow[u.v.]{} R.SO_3H + H_2SO_4$

A igual que en los ensayos de sulfo-cloración, las cargas eran esencialmente parafínicas, dado que esa es la idea del suscripto, aunque introduje la variante de utilizar tambien cargas parafínicas con un porcentaje de aromáticos (hasta un 23 %) y en algunas con hasta 1 % de olefínicos.

De1 primero de los pasos indicados, utilicé como activador una lémpara de luz ultra-violeta de una potencia aproximada de 50 watt, utilizando como unidad de trabajo un sistema similar al indicado en la fig. 1, pero la mayoría de los trabajos fueron realizados con un dispositivo que se esquematiza en la figura II, la que se trataba de una columna de vidrio pyrex de aproximadamente 10 cm. de diámetro y de 85 cm. de longitud, cerrando sus bases por medios convenientes. La columna se encontraba en sus 2/3 partes llena de tubitos de vidrio semejando anillos Rashing.

FIG. 2



Por la parte inferior introducía la corriente de anhidrido sulfuroso y oxigeno y por la superior mediante un tubo de bromo de un litro de capacidad dejaba caer a velocidad regulable la carga a procesar y cuando quería recircular la carga aplicada una sobre presión, para lo cual cerraba los pesos (2) y (3). Como se vé trátase de un sistema sencillo, y muy práctico.

Como se observan en los cuadros adjuntos, muchos ensayos se realizaron utilizando como sistema de alimentación de oxígeno, una línea de aire que contenía alrededor de un 18,5 % de oxígeno, 0,1 % de anhidrido carbónico y el resto nitrógeno, y si bien para mantener la relación estequeométrica aumentaba el volúmen de aire a introducir juntamente con el anhidrido sulfuroso en más de seis veces, debo de agregar que los resultados son más bajos que cuando se utiliza oxígeno puro industrial.

En cuanto al rendimiento según el primer procedimiento es muy bajo como se observan en los respectivos cuadros adjuntos.

Respecto del método que indico en segundo lugar (6) para la introducción de radicales sulfónicos, se puede utilizar además del anhidrído acético como catalizador, ácido clorhídrico, acetona y otros. Teoricamente existen muchas interpetaciones respecto a la forma que se introducen los radicales sulfónicos, uno de ellas es la que se indica más arriba y que vuelvo a resumir: (13)

$$C_nH_{2n+2} + 2SO_2 + O2 \longrightarrow R.SO_3H + CH_3COOH + .O_2$$

Y como existe siempre SO2 sin reaccionar que en presencia del oxigeno es previsible que suceda lo siguiente:

$$SO_2 + \tfrac{1}{2}O2 \longrightarrow SO3$$

Si tal fenómeno químico sucede, colocando a continuación una simple balón que reciba los gases no reaccionantes, puede facilmente interpretarse que si agrego clorhídrico, deben formarse tambien derivados sulfónicos:

$$SO_2 + \tfrac{1}{2}O_2 + HCl \longrightarrow SO_3HCl$$

El ácido clorhídrico retorna al ciclo.

Así fué en verdad el 2° balón colocado expreso, acusaba en buena proporción, desulfónicos es decir que se puede combinar estos dos procesos para mejorar el rendimiento, aparte que se comprueba que el HCl como utilizarse como catalizador, para el proceso indicado.

Finalmente llevé a la tercera etapa de la introducción de sulfónicos, es decir el c), que como dije se trata de un procedimiento quizás el más sencillo y además muy económico, pero presenta una desventaja, es que el equilibrio químico se alcanza rapidamente, y el mismo no se puede mejorar ni con la temperatura ni reciclando, etc., es necesario retirar del proceso el producto reaccionante del ciclo y solo volver a introducir cargas sin sulfónicos.

En los respectivos cuadros que se detallan a continuación se esquemetiza los resultados obtenidos y las observaciones más importantes; por otra parte todos los rendimientos que se expresan son sin haber purificado en producto, pues esa etapa es larga como se verá en método para separar sulfónicos desde fracciones que los contienen y generalmente el hecho de que contengan sustancias como: sulfato de sodio (SO_4Na_2), acetato de sodio (CH_3COONa), etc., estas y otras sustancias no perjudican al detergente, cuando a éste se lo utiliza en la industria textil o en la economía doméstica y también en ciertos lodos, y como se describen en el cuadro de composiciones de los detergentes y solo se lo purifica en grado extremo cuando se quiere a los mismos para fines muy específicos y siempre que las impurezas no perjudiquen el objeto a que se las destina.

En resumen en los cuadros se detallan el número de ensayos realizados, la carga utilizada, el proceso en sí: sulfo-clorinación o sulfo-oxidación, aunque he omitido el catalizador utilizado, pero se entiende que cuando no indico otro es luz ultra-vio-

KEROSENE BASE PARAFINICA

Densidad : 0,8065

Densidad : 0,8092 - Pegota: 156ºC - 20 %: 200ºC - Maximo: 262 ºC.

Nº de ensayos	CC de prod. a procesar	Proceso (1)	Temp. ºC.	Tiempo hs.(2)	Densidad prod.trat. (3)	Rend. %	OBSERVAC.
1	500	aire + SO_2	0º	15	0,8065	--	Util.aire de la linea con 18,3 % de O_2
2	500	SO_2 + O_2	0º	15	0,806	--	Luz ultra-viol.
3	500	" "	10º	15	0,806	1	
4	500	" "	30	15	0,825	2	Se trataba de un kerosene anter.sul.oxid.
5	500	" "	30	15	0,822	2	
6	500	aire + SO_2	30	15	0,810	2	
7	500	" "	60 (4)	15	0,820	2	
8	500	SO_2 + O_2	60	15	0,826	2	

1) La relación en los ensayos 1), 6) y 7) de SO_2: aire generalmente oscilaba entre 1:40 a 1:60.
2) El periodo era discontinuo.
3) El producto se filtraba previamente por algodón para eliminar vestigios de agua.
4) La temper. máxima oscilaba en o menos 5ºC.

PROSINE BASE AROMATICA

Densidad: 0,810 - Color: 30 - P.gota: 1[illegible]°C - 50 % : 234°C - Maxima: 259°C.

Porcentaje de aromaticos: 23,5 %

Nº de ensayos :	C. de prod. a procesar	Proceso (1)	Catalizador (2)	Tiempo hs(3)	Densidad (4)	Rend. %	OBSERVACIONES
1	500	SO_2 O_2	Ac_2O_2	15	0,820	3	Se trabajo a tempar. amb.(15°C. aprox.)
2	500	SO_2 O_2	"	15	0,814	2	Idem(15°.en laborat.
3	500	SO_2 O_2	HCl	15	0,830	3	Idem 20°C.
4	500	SO_2 aire	Ac_2O_2	20	0,830	3	" 16°C.
5	500	" "	"	20	0,820	2	" 16°C.
6	500	" "	"	15	0,835	3	Se calento y se mantuvo a 70° 5
7	500	" "	"	15	0,835	3	110°C 10°C
8	500	" "	"	20	0,836	3	110°C 10°C
9	500	" O_2	"	20	0,835	3	110°C 10°C

1) La relación en los ejemplos: 1,2,3, y 9 era de 1:2 - En los 4,5,6,7 y 8 era de 1:6
2) La cantidad en los ejemplos citados era de 3% del catalizador indicado
3) Periodo discontinuo
4) Previa filtracion por algodon.

Densidad : 0.8553 (15°C) - [illegible] 2 ([illegible]) - Punto inflamacion : 60°C.

Primera gota : 205°C. - A 232°C: 8 % - 280°C: 24 % - 320°C - 40 %

a 357°C : 92 %

Porcentaje de aromaticos: > 23 % (Método en estudio) (1)

Nº de ensayos	CC.de prod. a procesar	Proceso (2)	Catalizador (3)	Tiempo hs(4).	Densidad (5)	Rendim. (6)	OBSERVAC.
1	500	SO_2+aire	AcO2	15	0,8560	1	El prod.se calentaba a 40°C
2	500	SO_2+ O_2	"	15	0,8565	2	
3	500	" "	Luz u.viol.	18	0,8560	1,2	
4	500	"+O_2+H20	" " "	15	0,8590	2	En una cantidad alicuota de varios se determino la t. superf.e interf.
5	500	SO_2+aire +H20	" " "	15	0,8580	2	
6	500	SO_2+O_2+H20	" " "	15	0,8585	2	
7	500	SO_2+ O_2	AcO_2	15	0,8567	2	El producto se calento a 120° C. 10°

1) Tratase de un procedimiento en estudio;
2) La cantidad era de 1:2 cuando se utilizaba O_2 industrial - si era aire: - 1:6 ;
3) El porcentaje de AcO2 era de 3 %;
4) El periodo discontinuo;
5) El producto era filtrado en los ejemplos 4,5 y 6;
[illegible]

ENSAYOS CON EXTRACTOS

Edeleanu - Viscosidad SU/98ºC : 59 seg.

Nº de neutralización: 2,52 mg/g (K.OH)

Nº de ensayos	carga	proceso	Temp.	Tiempo	Rendim.	OBSERVACIONES
1	500 cc de kerosene paraf. y 100 cc. de Ext.Edeleanu.	SO_2+O_2	20ºC.	15	3	La extrac.de los sulf. se efectuó con EtOH,en varias etapas.El catal. es luz ultravioleta.
2	500cc de kerosene paraf. y 200 cc. del Extracto	" "	20ºC	15	35	Cabe observ.que en la extrac.con EtOH,separa tambien hidroc.no reac.
3	500 y 300 cc.	" "	40ºC	15	3	Igual observación que el ensayo anterior.
4	500 y 300 cc.	" "	40ºC	15	35	Cat.MnO2.Igual observ.

leta y los mismos tienen observaciones que individualizan los catalizadores utilizados.

SEPARACION DE LOS SULFONICOS

Siguiendo el órden de esta tesis, me refiero en primer término a la separación de los sulfónicos, obtenidos en la etapa de sulfo-cloración.

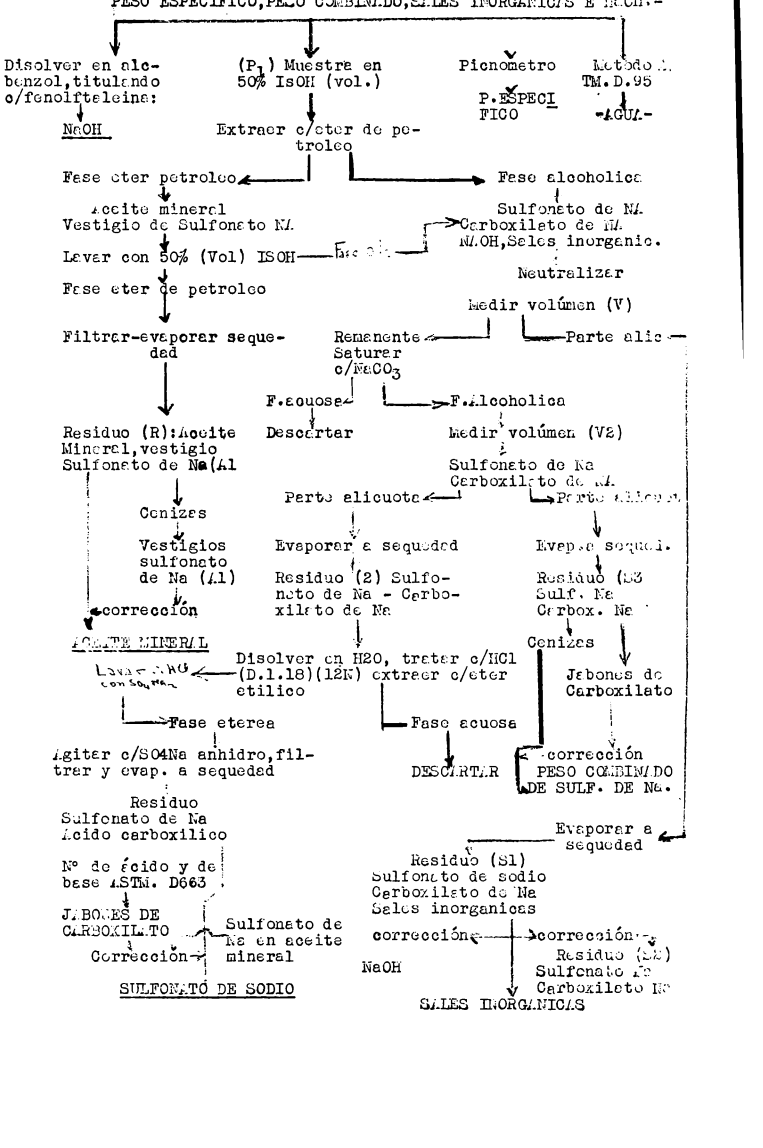
Una vez terminada la sulfo-cloración, determinaba la acidez total (14) en una parte alicuota, para agregar a continuación la cantidad de alcali necesario para su neutralización, que generalmente era una solución al 10 % y sometía a esa mezcla a una agitación contínua mientras la calentaba alrededor de los 70 °C.- El tiempo de esta etapa duraba aproximadamente una hora, después de reposar la mezcla, decantaba la capa acuosa de la de hidrocarburos y sometía a la primera a una destilación a baja presión en donde quedaban como residuo los sulfonatos, con lo cual quedaba el producto terminado.

En cuanto a los sulfónicos obtenidos por sulfo-oxidación, determinaba la acidez total, a igual que el anterior y algunas veces dejaba el producto al medio ambiente a los efectos de desalojar el exceso de anhidrido sulfuroso no reaccionante, durante varios dias con un porcentaje de álcali a temperatura ambiente o bien efectuaba igual tratamiento que en el sulfo-cloración y en el primer caso extraia los sulfónicos con una solución hidroalcohólica y luego de la separación de las capas (alcohólica-hidrocarburos) neutralizaba la alcohólica y destilaba a baja presión quedando como residuo los sulfonatos.

Asimismo, ensayé la extracción de los sulfónicos con soluciones concentradas de cloruro de sodio, poro presenta muchos inconvenientes y entre otros, que es necesario separar la masa en

SUFONATO DE SODIO, ACEITE MINERAL, CARBOXILATO DE SODIO, AGUA

PESO ESPECIFICO, PESO COMBINADO, SALES INORGANICAS E NaOH.-



exceso de cloruro de sodio de la de los sulfónicos, para lo cual es necesario extraerlos con un hidrocarburo liviano y luego evaporar el exceso de éste para obtener los sulfónicos.- (15)

Debo agregar como acotación, que si los derivados sulfónicos se utilizan como agentes limpiantes, no es necesario purificarlo al máximo, pués las impurezas que suelen contener consisten en general de sulfonato o sulfito de sodio, acetato de sodio, etc., y los mismo suelen ser agregados algunos como coadyuvantes y por lo tanto no perjudican al detergente en sí.

Una marcha analitica para la determinación de sulfónicos en hidrocarburos que los contienen, se resume en hoja aparte, siendo las que menciono a continuación las más comunes:

1°) Tensión superficial

2°) " interfacial

3°) Humectancia

4°) Emulsificación

5°) Espuma

6°) Poder dispersivo

7°) Lavado

8°) Limpieza

La tensión superficial e interfacial son las pruebas cruciales que sirven para valorar un detergente. La primera y la segunda son dos cantidades matemáticamente reproducibles. Sobre las mismas cabe mencionar que fueron determinadas por medio del tensiometro de Nohuy, utilizando como líquido comparativo agua para la tensión superficial y un aceite especial para la segunda, un aceite denominado "neutral oil" que tiene una tensión superficial de 35.0 dines/cm2 a 20°C.

En tercer término la Humectancia, sobre la cual existen numerosos métodos. Por su simplicidad menciono el siguiente(22). Se utilizan cuatro recipientes de un litro de capacidad cada uno, se presta para esta determinación cuatro vasos de precipitados,

llenándoseles con un litro de agua dura calentada a 50°C (si se tratara de una agua blanda, se debe añadir 0,25 gramos de cloruro de calcio cristalizado, observando el siguiente detalle:

Al primer recipiente no se le agrega nada, salvo el cloruro de calcio si lo necesitara;

Al segundo se le adicionan 20 cc. de alcohol neutro (a la fenolftaleina);

Al tercero además 5 gramos de Igepal W, u otro de eficacia conocida;

Y al cuarto tambien 5 gramos del detergente a ensayar.

Se observa en primer término la precipitación en el 2° y en el 3° y 4°.

Colocado en cada uno de ellos un trocito de genero de lana seco desaprestado, se toma el tiempo hasta que descienden al fondo del recipiente.

Emulsificación es la propiedad que tienen muchas sustancias de formar con otras una mezcla estable, que se puede ejemplificar en forma de ejemplo: la leche y el agua.

La estabilidad depende de muchos factores, principalmente de los estabilizadores o aditivos cuyas propiedades fundamentales, es la estabilidad de los componentes principales que tienden a formar la emulsión. Esos aditivos, mejor dicho entre esos protectores se encuentran los derivados sulfónicos.

Las pruebas son muchas, una de ellas es observar la estabilidad de una emulsión constituida por ejemplo: agua-jabón, observar la cantidad de estabilizante para evitar la precipitación del segundo en un agua dura.

Espuma, generalmente para el caso de los jabones para uso textil, se estudia el volúmen de espuma, la cual consiste en colocar en un balón de 2 litros de cuello graduado en centímetros, una solución de 0,3 gr. de jabón en contraste con otra que utiliza

un jabón tipo, y se observa la cantidad mínima de protector necesario para impedir la precipitación del jabón. (22 - 23).

Existen otras pruebas, utilizando saponina, como formador de espuma. Este prueba se utiliza para la formación de espuma utilizada en incendio.

En cuanto al "test" de lavado que ya ha sido explicado, se estudia la acción detergente de 0,25 % del aditivo, frente al jabón en estudio o agente lavante y otro de valor conocido, se compara la limpieza de corte de género, desaprestado, secado, en condiciones similares (23).

El poder dispersivo. Un método nuevo para el estudio del poder dispersivo, es la comparación en un aceite liviano de una solución del detergente en aceite comparada con otra y estudiada en condiciones standard en tubos de Nesller y verificar la modificación que sufren las soluciones comparadas bajo la acción de un campo eléctrico. Existen otras pruebas, pero para no extenderme más y considerando las más sencillas que he mencionado anteriormente.(24)

CONCLUSIONES:

Me refiero en primer término al proceso de obtener derivados sulfónicos por sulfo-cloración:

a) La carga para prepararlos puede ser esencialmente parafínica, pequeños agregados de aromáticos u olefínicos favorecen.
La fracción más conveniente, es a mi criterio aquella que está comprendida entre los 220-320°C, con lo que se obtiene un promedio de C_{15}.
Los ensayos realizados con ciertos lodos o "sludges" sin ningún tratamiento previo, como ser filtración o destilación, no son aconsejables, pues el dispositivo para llevar a cabo el proceso

en mi caso los frascos lavadores y en especial el balón, se producen un producto pastoso, que desorganiza la operación en sí. Por lo tanto las fracciones mejor dicho los extractos deben ser filtrados con tierra foller y si es posible fraccionados a baja presión para obtener una carga homogenea y de poco contenido de polímeros;

b) El dispositivo es preferible el que indico en el proceso de sulfooxidación;

c) La relación de SO_2 : Cl_2, es muy variable, pero se halla el mejor rendimiento y economía en 2:1;

d) La luz ultra-violeta es posiblemente el promotor más indicado estimado que la luz solar, si bien en días claros permite tener un buen rendimiento, no es posible llevarlo a escala ni semi-industrial;

e) Los catalizadores; el mas indicado es el peróxido de benzoilo quedaría como estudio futuro el uso del agua oxigenada para llevar a cabo el proceso sin luz ultra violeta o en la obscuridad;

f) El rendimiento es bueno y factible de operar en escala industrial, pero debe calcularse fundamentalmente la corrosividad del equipo que se ha de utilizar;

g) Como acotación final de estas observaciones del suscripto. Las cargas contenian en promedio alrededor de 22.4% de aromáticos tres ensayadas posteriormente dieron 1.6, 1.4 y 1.4 en menos;

h) En cuanto a la extracción, la más facil es la que indique de neutralizar a 70°C., decantar y destilar al vacío. Los sulfónicos quedan como residuo. La capa de hidrocarburos puede ser reciclada.

i) Las propiedades de estos detergentes son muy buenas y buenas como humectantes.

En segundo término los sulfónicos por sulfo-oxidación. Los

caminos utilizados fueron:

a) $SO_2 + O_2 + R.H \longrightarrow R.SO_3H + \frac{1}{2}O2$

b) $SO_2 + O_2 + AcO2 \longrightarrow R.SO_3H + CH3COOH + SO4H2 + \frac{1}{2}O2$

c) $SO2 + O2 + H2O\ RH \longrightarrow R.SO3H + SO4H2 + \frac{1}{2}O2$

El primer procedimiento rinde muy poco y por lo tanto no es aconsejable.

El segundo es de muy buen rendimiento, observando que debe utilizarse alrededor de un 3% del anhidrido acético y si bien puede recuperarse transformando el ácido acético que se obtiene en el proceso, no es tan económico como el tercer método.

El proceso indicado en tercer lugar para llevarselo a una escala industrial, y mejor dicho primero en escala semi-industrial, deberá encararse su estudio utilizando por lo menos 3 columnas, siguiendo este criterio: la primera tal cual se esquematiza en la figura respectiva, pero la carga una vez tratada o sea mezcla que descienda por la columna deberá pasar a una segunda columna para de fraccionamiento a baja presión para separar los sulfónicos formados y el agua. Pues es evidente que existe el siguiente equilibrio químico:

$$H2O + SO2 + O2 + R.H \rightleftharpoons R.SO3H + \frac{1}{2}O2$$

Estimando en forma empírica que debe ser un valor cercano el 4 - 5 %, y si bien pueden observarse algunos resultados mayores, se debe a ciertas impurezas que retienen los sulfónicos.

y finalmente estimo que la tercera columna debe ser para inyectar el álcali por la superior y por la inferior retirar los sulfonatos que pueden separarse en la segunda columna que alternativamente recibe la carga de la 1a. o de la 3a.

b) La <u>separación</u>: En estos procedimientos para separar los sulfónicos, ensayé todos los métodos conocidos, sea alcohol etíli-