

**ESTUDIO DE ALTERNATIVAS PARA LA REDUCCIÓN DE LA TURBIDEZ EN
ESTABILIZANTES DE MONOBUTIL-ESTAÑO PRODUCIDOS EN
CARBOQUÍMICA S.A.S**



ÁLVARO CAMILO FERNÁNDEZ ZAMBRANO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2015

**ESTUDIO DE ALTERNATIVAS PARA LA REDUCCIÓN DE LA TURBIDEZ EN
ESTABILIZANTES DE MONOBUTIL-ESTAÑO PRODUCIDOS EN
CARBOQUÍMICA S.A.S**

ÁLVARO CAMILO FERNÁNDEZ ZAMBRANO

**Trabajo de grado presentado para optar al título de
INGENIERO QUÍMICO**

DIRECTOR:

DIONISIO LAVERDE CATAÑO, Ph.D.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2015

Dedicado a,

A mi familia que en la etapa más dura se convirtió en mi soporte más férreo.

A Dios que desde hace algunos años me permitió replantear mi vida entera a su
lado.

A mi “wiseadvocate” por darme el impulso para seguir intentándolo incluso cuando
parecía no tener sentido.

#itgetsbetter #TWLOHA

AGRADECIMIENTOS

Al Área de Tecnología de Carboquímica, su directora la ingeniera Andrea Romero, jefes, analistas y auxiliares por hacer de la pasantía una experiencia tremendamente enriquecedora a nivel académico y personal.

A la escuela de Ingeniería Química, su director Dionisio Laverde, Ph.D., docentes, compañeros y personal administrativo por todo el aprendizaje y el apoyo brindado en todas las etapas de mi carrera.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	15
1. METODOLOGIA	19
2. RESULTADOS Y ANÁLISIS	23
2.1 IDENTIFICACIÓN DEL PROBLEMA CLAVE	23
2.2 POSIBLES SOLUCIONES	23
2.3 DEFINICIÓN DE LOS ENSAYOS DE LABORATORIO	24
2.3.1 Tratamiento con Adsorbentes:.....	25
2.3.2 Tratamiento con Medios Filtrantes.....	27
2.3.3 Tratamiento con Urea (Formación de Clatratos)	27
2.3.4 Tratamiento con Agentes de Superficie	28
2.3.5 Confirmación del Tratamiento con Urea (Escalado a reactores de un litro)	30
2.3.6 Tratamiento con Urea al Ácido Graso utilizado como Materia Prima.....	31
3 CONCLUSIONES	34
4 RECOMENDACIONES	35
BIBLIOGRAFIA.....	36
ANEXOS.....	38

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Metodología para la solución de fenómenos indeseados.....	15
Figura 2. Metodología para confirmación de soluciones.....	16
Figura 3. Diagrama de proceso del tratamiento con Urea (formación de clatratos.....	17

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Apariencia del estabilizante Tratado con Adsorbentes.....	22
Tabla 2. Apariencia Del Estabilizante Tratado Con Medios Filtrantes.....	23
Tabla 3. Apariencia Del Estabilizante Tratado Con Urea	24
Tabla 4. Turbidez Del Estabilizante Tratado Con Agentes De Superficie.....	25
Tabla 5. Confirmación De Resultados Para El Tratamiento Del Estabilizante Con Urea.....	26
Tabla 6. Tratamiento del Estabilizante con Urea con Etanol como solvente.....	27
Tabla 7. Apariencia de diferentes referencias de materia prima (Ácido Graso) tratada con Urea	28

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. Descripción del proceso de producción de los estabilizantes E-140 y E-176.....	34
ANEXO B. Formación de Clatratos.....	37
ANEXO C. Cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS) para muestras de estabilizante tratado con agentes de superficie.....	38
ANEXO D. Estabilidad térmica del estabilizante E-176 tratado con agentes de superficie.....	40
ANEXO E. Evaluación de contratipos de Ácido Graso en la producción de 2-MET.....	41
ANEXO F. Cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS) para muestras de ácido graso tratado y sin tratar.....	47
ANEXO G. Evaluación de desempeño: Reología del estabilizante E176 patrón y el producido con ácido graso tratado con urea.....	48
ANEXO H. Estabilidad térmica del estabilizante E-176 producido con ácido graso tratado con urea.....	50

GLOSARIO

2-ME: 2-Mercaptoetanol, materia prima para la producción el intermedio de reacción 2-MET

2-MET:2-Mercapto EtilFtalato, intermedio de reacción en la producción de estabilizantes de estaño, también se conoce como Éster Reverso.

E-176: Estabilizante de Butil-Estaño con Azufre de bajo costo y alta eficiencia. Diseñado especialmente para la extrusión de tuberías rígidas de PVC.

E-140: Estabilizante de Butil-Estaño con Azufre ligeramente lubricado y de fácil reproceso. Especialmente diseñado para la extrusión de tuberías rígidas de PVC.

MERCAPTIDA: Compuesto formado por un metal y un mercaptano, los estabilizantes E-140 y E-176 son ejemplos de mercaptidas de monobutilestaño.

MERCAPTANO: Compuesto que contiene un grupo funcional formado por un átomo de azufre y un átomo de hidrogeno (-SH), este grupo funcional es llamado grupo tiol o grupo sulfhídrido.

AMS: Ácido Metanosulfónico, es el catalizador utilizado para producir el intermedio de reacción (2-MET)

BLANCOIL: Aceite Mineral Blanco, es utilizado como diluyente en la producción de estabilizante de estaño.

TONSIL: Tierra activada utilizada como agente de blanqueo en el proceso de dilución del estabilizante E-140.

ULTRASIL:Sílica precipitada utilizada como relleno reforzante blanco en la industria del caucho.

LIPOSOMAS MULTIMELARES: Moléculas que se asemejan a las membranas del organismo; contienen una bicapa lipídica en la cual la parte apolar se sitúa en el

centro de la molécula y las cabezas polares se sitúan hacia el exterior de la estructura lamelar. Tienen un tamaño ente 0.1 y 10 μm .

GD 70: Surfactante no iónico resistente a álcalis, comúnmente utilizado en detergentes y limpiadores.

CELITE: Tierra diatomácea, se utiliza como medio filtrante en el proceso de producción de los estabilizantes de estaño

PUNTO DE NUBE: También denominado punto de turbidez, es la temperatura en la cual empiezan primero a formarse cristales de cera en el petróleo crudo. Es también la temperatura en la cual una solución de un surfactante empieza a formar micela convirtiéndose así en una especie de nube.

LSS:Lauril Sulfato de Sodio, es un compuesto tensoactivo iónico. Se utiliza en el proceso de lavado del 2-MET.

MBTC: Cloruro de Monobutil Estaño, materia prima en la producción de estabilizantes de estaño

EDTA: Ácido Etilendiaminicotetracético, se utiliza como catalizador en la reacción de 2-MET con el MBTC.

CLATRATO:Compuesto no estequiométrico en el cual moléculas del tamaño conveniente (2-9 Angstrom) son capturadas en las cavidades que aparecen en la estructura de otro compuesto.

PUENTES DISULFURO:Enlace covalente formado por dos grupos sulfidrido (-SH), cada uno de ellos perteneciente a un residuo de cisteína, se unen de manera covalente para formar un residuo de cistína.

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO DE ALTERNATIVAS PARA LA REDUCCIÓN DE LA TURBIDEZ EN ESTABILIZANTES DE MONOBUTIL-ESTAÑO*

AUTOR: ÁLVARO CAMILO FERNÁNDEZ ZAMBRANO**

PALABRAS CLAVES: PVC, Estabilizante térmico, punto de nube, clatratos, agentes de superficie.

DESCRIPCIÓN: En el presente proyecto se realizó un estudio de la problemática de la turbidez presente en los estabilizantes de mono-butil estaño producidos en Carboquímica S.A.S, en este estudio se utilizaron herramientas de innovación con el fin de encontrar el problema clave detrás de la apariencia turbia de los estabilizantes.

Gracias a la aplicación de las herramientas se encontró que el exceso de ácidos grasos saturados y sus derivados presentes en el estabilizante son la principal causa de la turbidez. Se propuso un conjunto de soluciones en diferentes direcciones conceptuales que incluyen la remoción física, la remoción química y el tratamiento con agentes de superficie.

En el desarrollo experimental se realizaron tratamientos de los estabilizantes con adsorbentes, medios filtrantes, agentes de superficie y urea, dichos ensayos permitieron descartar algunas soluciones así como replantear otras como en el caso de la utilización de la urea la cual decide utilizarse como tratamiento tanto en producto como en materia prima.

Con el desarrollo experimental se encontró que la solución más efectiva para la remoción de ácidos grasos saturados y sus derivados fue la formación de clatratos con urea bien sea en el estabilizante o en la materia prima, el análisis por cromatografía gases masa muestra una reducción considerable de los ácidos grasos saturados en las muestras tratadas. Los tratamientos que resultaron efectivos fueron evaluados en pruebas de estabilidad dinámica donde se comprueba su efectividad evitando la degradación térmica del PVC.

*Proyecto de Grado

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director. Ph.D Dionisio Laverde Cataño

ABSTRACT

TITLE: STUDY OF THE ALTERNATIVES TO REDUCE THE CLOUD POINT IN MONOBUTYL TIN STABILIZERS IN CARBOQUIMICA S.A.S

AUTHOR: ÁLVARO CAMILO FERNÁNDEZ ZAMBRANO**

KEY WORDS: PVC, Thermal Stabilizer, Cloud Point, Clathrate, Surface Active Agent.

DESCRIPTION: In the present work, a study of the problematic of the cloudiness that happens in monobutyltin stabilizers produced in Carboquímica S.A.S, in this study innovation tools were used in order to find the key problem behind the cloudy aspect of the stabilizers.

Once the innovation tools were applied, it was found that the high percentage of saturated fatty acid and its derivatives were the main cause of the cloudiness. A set of solutions in different conceptual directions was proposed and includes physical removal, chemical removal and the treatment with surface-active agents.

In developing the experimental tests of the stabilizers adsorbents, filter means, surface active agents and urea were used, this tests allowed ruled out some solutions and also reframe other ones, this happened in the case of the treatment with urea, case where it was decided not only apply the treatment on the stabilizers but also in raw materials.

Once all the tests were made it was found that the most effective solution for the removal of the saturated fatty acid and its derivatives was the treatment with urea or clathrate complex formation, this treatment proved being effective in the stabilizer and also in the fatty acid used as raw material. Analysis made by Gas chromatography–mass spectrometry shows an important reduction in the percentage of saturated fatty acid in the samples treated with urea. Thermal dynamic stability tests were made for all the effective treatments, and the results proved that the treated stabilizer is useful avoiding thermal degradation.

*Research Project

* **Faculty of Physical-Chemical Engineering. Chemical Engineering Department . Advisor. Ph.D Dionisio Laverde Cataño

INTRODUCCIÓN

El policloruro de vinilo (PVC) es uno de los polímeros termoplásticos más versátiles y antiguos. Sus aplicaciones se pueden encontrar en un sinnúmero de escenarios, desde suelas de zapatos hasta tuberías de agua potable son hechas de PVC (Schiller, 2015). Miles de materiales rígidos, semiflexibles y flexibles compuestos de PVC son ampliamente usados en todas las esferas económicas a nivel mundial y permanecerán allí por largo tiempo.

Sin embargo, en su procesamiento a altas temperaturas, el PVC se degrada en una reacción de deshidrocloración autocatalítica con una consecuente formación de enlaces dobles conjugados que genera como resultado una decoloración del polímero y un cambio en sus propiedades físicas y mecánicas (Mohamad *et al.*, 2005).

Con el fin de evitar la degradación por altas temperaturas del PVC se emplean algunos estabilizantes térmicos que, además de ser imprescindibles en el proceso de moldeo del polímero, lo protegen luego en su vida útil. La función más importante del estabilizante es reaccionar con el ácido clorhídrico que se desprende del policloruro de vinilo para neutralizarlo inhibiendo así su degradación (Folarinet *et al.*, 2011).

En Carboquímica S.A.S se desarrolla una amplia línea de estabilizantes que son utilizados en diversas aplicaciones de procesamiento del PVC: calandrado, extrusión, moldeo por soplado, moldeo por inyección. El portafolio de estabilizantes de la empresa cuenta con más de 30 referencias entre estabilizantes de estaño (mercaptidas, carboxilatos y mercapto-carboxilatos) y mezclas de sales metálicas (Ba-Cd, Ba-Zn, Ca-Zn, Ba-Cd-Zn, Al-Zn).

Las referencias E-176 y E-140 producidas en Carboquímica son estabilizantes de Butil-Estaño con Azufre de bajo costo y alta eficiencia. Se utilizan

principalmente en la extrusión de tuberías rígidas con el fin de mejorar la estabilidad al calor así como la retención del color.

Sin embargo, dichas referencias han presentado problemas de turbidez desde hace años, inconveniente que se hizo especialmente grave desde el traslado del sistema de producción de la ciudad de Bogotá a Cartagena en el 2009. Este fenómeno indeseado puede explicarse técnicamente como un aumento en el punto de nube o de enturbiamiento, que se refiere a la temperatura más alta a la que se observa la formación de un disco opaco (nube) en el estabilizante.

En el presente trabajo se desarrolló un estudio sobre el empleo de adsorbentes, medios filtrantes, tamices moleculares y agentes de superficie para la eliminación del problema de turbidez en los estabilizantes de estaño. El trabajo es soportado en la metodología de resolución de problemas desarrollada por el Área de Tecnología de Carboquímica.

La metodología con la que se aborda el proyecto se soporta en herramientas de innovación. El desarrollo se realiza en cuatro etapas. En la primera se debe encontrar el problema clave así como las direcciones conceptuales en las cuales se trabajará. La segunda etapa consiste en el planteamiento de las posibles soluciones al problema clave. Para la tercera etapa se desarrollan prototipos de las soluciones y la sustentación técnica de las mismas. Para la cuarta y última etapa se realizan, ahora a escala industrial, los prototipos y la sustentación técnica de las soluciones.

La aplicación de la metodología requiere del conocimiento de cada una de las etapas del proceso. La descripción completa del proceso de producción de los estabilizantes E 140 y E176 y sus respectivos diagramas se realizan antes de comenzar el desarrollo metodológico y se encuentran en el Anexo A.

Para la búsqueda del problema clave y otros problemas asociados a este se escogieron tres herramientas de innovación, estas son: Análisis de Flujo, Método del Ancla y Análisis de Funciones.

En la primera herramienta: el análisis de flujo, sobre un diagrama de proceso simplificado, se identifican las posibles perturbaciones que están generando el problema de turbidez.

La segunda herramienta utilizada es el método del ancla. En este método, una vez identificadas las posibles perturbaciones en las etapas del proceso, se busca el fenómeno físico o químico detrás de ellas y encontrado dicho fenómeno, este; del mismo modo, debe explicarse desde su fundamento físico o químico. El proceso se repite en una serie de bucles hasta encontrar la causa raíz de la perturbación.

Una vez encontradas las posibles perturbaciones que originan el cambio de apariencia del estabilizante se genera un conjunto de soluciones soportadas en bibliografía sobre el tema o en la consulta a expertos. Estas soluciones son tentativas y se clasifican de acuerdo a su viabilidad en un gráfico de soluciones innovadoras.

La definición de la prioridad de los ensayos de laboratorio se basa en la clasificación obtenida por la solución respectiva en el gráfico de soluciones innovadoras, comenzando, primero, por las soluciones de bajo costo y continuando luego con las de mayor costo y mayor calidad.

A partir de la investigación sobre los factores que podrían estar generando esta turbidez se generaron varias hipótesis, en éstas se tienen en cuenta tanto problemas técnicos en el desarrollo del proceso como inconformidades en la calidad de las materias primas con las que se producen los estabilizantes. Una vez encontrado el conjunto de hipótesis se plantearon posibles soluciones clasificadas por su costo, viabilidad y velocidad de ejecución. El desarrollo experimental a escala laboratorio de estas soluciones dio luces sobre

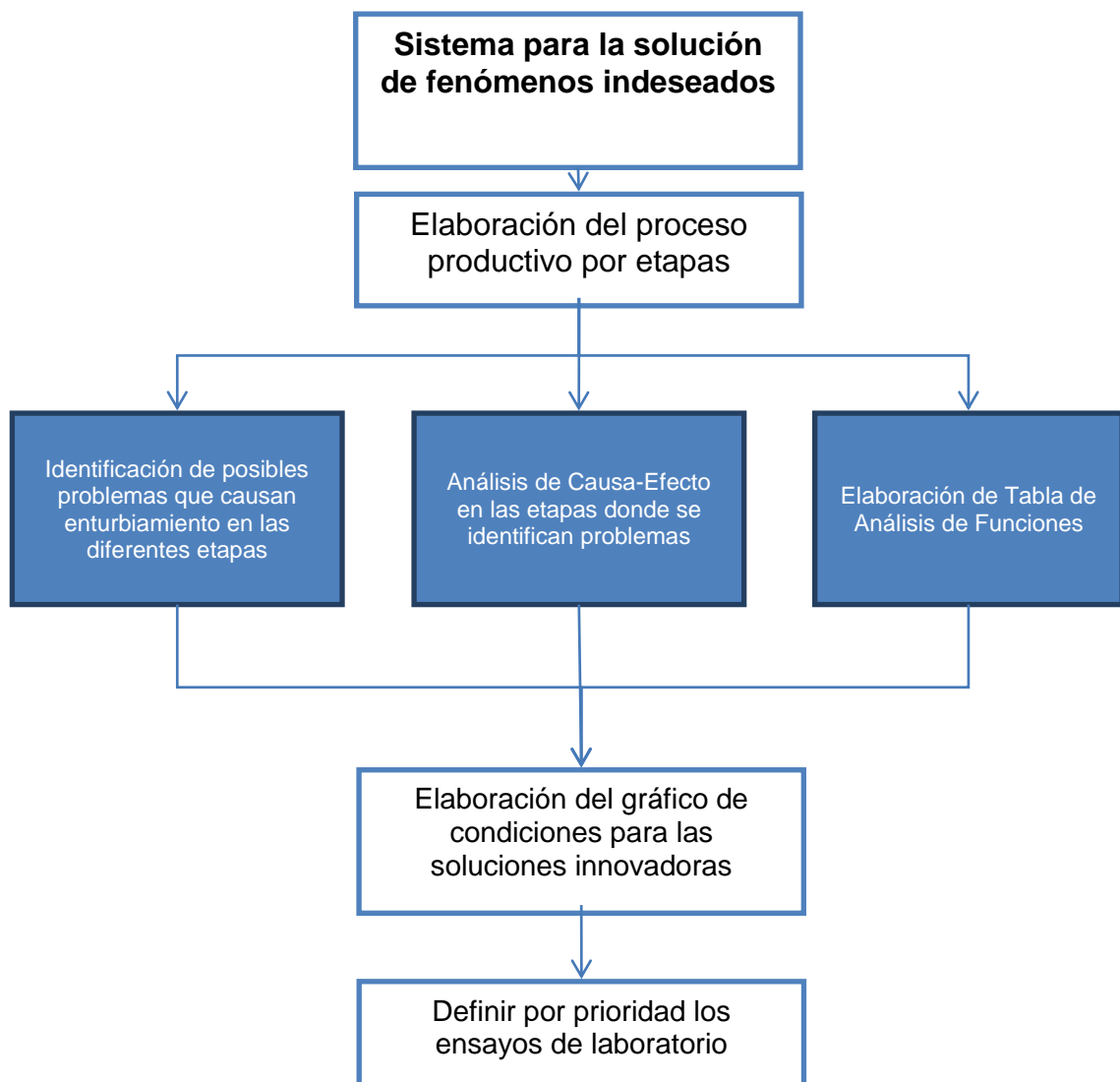
muchos otros factores que no se tenían en cuenta y en este proceso se generaron cambios en la metodología en nuevas direcciones conceptuales.

Con el desarrollo de este estudio se logró encontrar un conjunto de soluciones robustas que permiten acabar con uno de los fenómenos indeseados más persistentes y problemáticos de la compañía, es por lo tanto un estudio de gran importancia técnica y económica para Carboquímica y su aplicación a escala industrial es recomendable.

1. METODOLOGIA

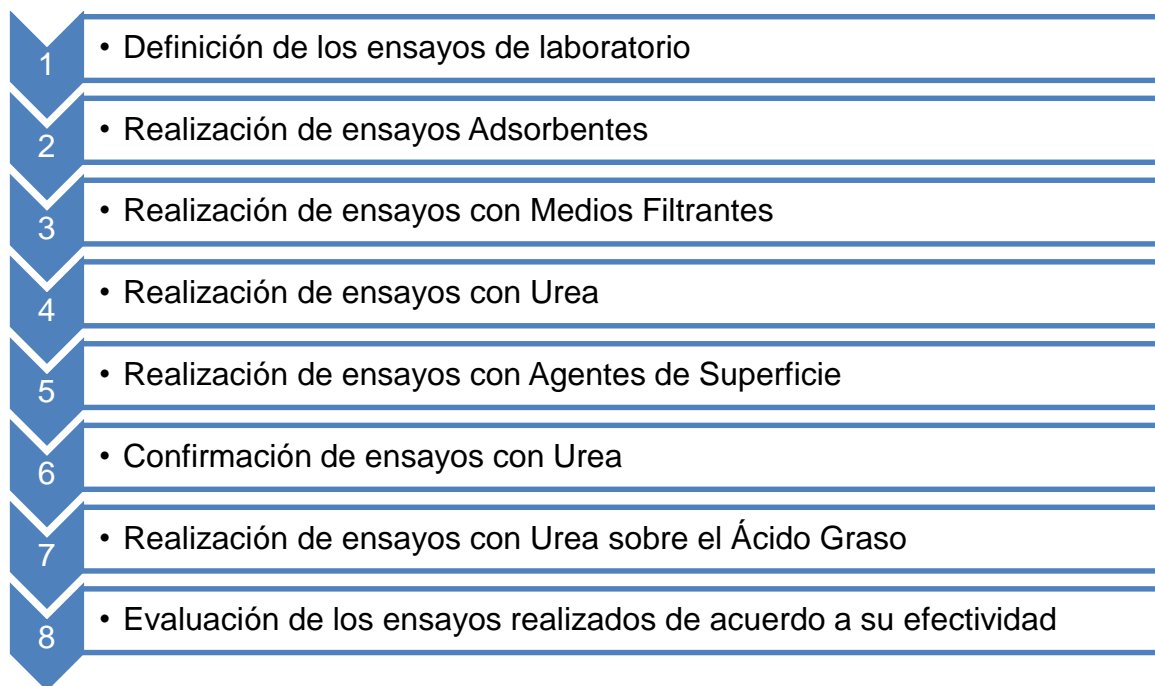
La metodología desarrollada en el proyecto se divide en etapas, en la primera se desarrollan herramientas de innovación cuyo objetivo inicial es encontrar el problema clave detrás de la turbidez y luego, a partir de este, plantear un conjunto de soluciones, dicho desarrollo se observa en la Figura 1.

Figura 1. Metodología para la solución de fenómenos indeseados.



La metodología referente al desarrollo experimental de proyecto se ilustra en la Figura 2.

Figura 2. Metodología para confirmación de soluciones



El desarrollo experimental se realiza en tres diferentes direcciones conceptuales, la primera de ellas es la remoción física y comprende los ensayos con adsorbentes y medios filtrantes. La segunda es la remoción química o tratamiento con urea y finalmente en la dirección conceptual dispersión se realizan los ensayos con agentes de superficie. Todos los ensayos se realizan por duplicado y en todos los casos la variable de respuesta evaluada es la apariencia a 10°C de la muestra tratada, ésta es una variable cualitativa y es medida siempre bajo las mismas condiciones de iluminación por el equipo de trabajo encargado del proyecto. Los protocolos propuestos para la realización de los ensayos fueron planteados por la Dirección del Área de Tecnología de Carboquímica y son de carácter confidencial.

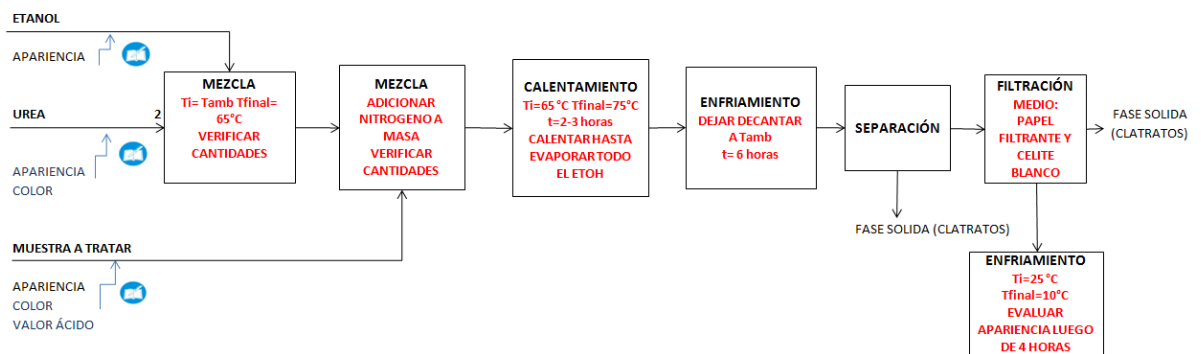
El primer conjunto de ensayos desarrollado se trata de la mezcla del estabilizante con adsorbentes en diferentes porcentajes y posterior filtración en embudo

Büchner con papel filtro y celite blanco como medio filtrante. Los adsorbentes utilizados son: carbón activado granular, carbón activado en polvo, ultrasil (silica), tonsil (tierra diatomácea). Las variables de operación seleccionadas fueron la clase de adsorbente, la concentración del mismo y la temperatura a la cual se realiza el tratamiento (20°C o 50°C). El estabilizante obtenido se lleva a nevera para evaluar su apariencia a 10°C.

En el segundo grupo de ensayos se realiza un cambio en el medio utilizado en la filtración del estabilizante de celite blanco a los medios mostrados en la Tabla 5. Para éste tratamiento la variable de operación es el tipo de adsorbente utilizado en el sistema de filtración ya que la cantidad que se adiciona a este es siempre la misma (en un sistema de filtración de 1 L, se adicionan 100 gr de adsorbente con medio filtrante). Este proceso se realiza a 35 °C y posteriormente se lleva el estabilizante tratado a nevera para evaluar su apariencia a 10°C.

Los tratamientos con urea tienen un desarrollo más extenso y se muestra en la Figura 3. Para este caso las variables de operación son la relación muestra a tratar-urea y muestra a tratar-solvente. En ensayos posteriores se incluye la clase de solvente utilizado como una nueva variable de operación.

Figura 3. Diagrama de proceso del tratamiento con Urea (formación de clatratos)



En el tratamiento realizado con los agentes de superficie se realiza una mezcla de estos aditivos con el estabilizante y se adiciona un 20 % de agua. La mezcla, luego de un proceso de homogenización, se separa en dos fases y posteriormente la fase orgánica se seca a 65 °C y 20 in Hg de vacío. El estabilizante tratado se filtra en embudo Büchner con papel filtro y celite blanco como medio y finalmente se lleva a nevera para evaluar su apariencia a 10°C.

Es importante mencionar que *la eliminación de la turbidez en los estabilizantes de estaño* se convierte en el primer proyecto desarrollado con Metodología de Innovación en el Área de Tecnología de Carboquímica.

2. RESULTADOS Y ANÁLISIS

2.1 IDENTIFICACIÓN DEL PROBLEMA CLAVE

Una vez aplicadas las herramientas de innovación descritas en la introducción es posible identificar el problema clave. La ruta mediante la cual se llega al problema clave desde la situación problemática inicial se muestra a continuación

- Situación Problemática: Turbidez de estabilizantes basados en mercaptidas de monobutil estaño
 - Problema intermedio: Formación de agregados de liposomas por interacciones entre AGS libres o conjugados al 2-MET y el surfactante LSS presente. Dichos agregados actúan como núcleo para el crecimiento de agregados que a su vez generan turbidez
 - *Problema Clave: Presencia de ácidos grasos saturados o sus derivados en el estabilizante terminado.*
 - *Problema Asociado: Cómo evitar la formación de agregados miscelares estables por interacción entre LSS y AGS o Derivados del 2-MET que pueden afectar la separación del agua en E1.*

2.2 POSIBLES SOLUCIONES

Las soluciones generadas a partir del estudio del problema clave se clasifican de acuerdo a la etapa del proceso en que se pueden aplicar.

SOLUCIONES APLICADAS AL PRODUCTO TERMINADO:

- Uso de Agentes de superficie para la remoción de los agregados de ácidos grasos saturados libres por un mecanismo basado en control de interacciones a nivel molecular.
- Formación de clatratos entre urea y ácidos grasos saturados que faciliten la remoción de estos últimos a través de un mecanismo de tamizado molecular.
- Utilización de adsorbentes que remuevan físicamente los agregados de ácidos grasos saturados libres.
- Cambio en el medio filtrante utilizado con el fin de adsorber agregados de ácidos grasos saturados libre.

SOLUCIONES APLICADAS A LA MATERIA PRIMA:

- Formación de clatratos entre urea y ácidos grasos presentes en la materia prima que faciliten la remoción de estos últimos a través de un mecanismo de tamizado molecular.

2.3 DEFINICIÓN DE LOS ENSAYOS DE LABORATORIO

Por motivos técnicos y económicos el desarrollo experimental de las alternativas propuestas contempla solo las soluciones planteadas anteriormente

Los primeros ensayos a realizar son procesos de adición de adsorbentes de bajo costo y tratamiento con medios filtrantes, en estos ensayos también se incluye como variable la temperatura a la cual se realiza la filtración.

A continuación, se desarrollan ensayos para la remoción de ácidos grasos saturados mediante la formación de clatratos con urea, y luego tratamiento con agentes de superficie (floculantes, coagulantes y surfactantes) en la etapa de separación.

Una vez aplicados los tratamientos se realizan evaluaciones de desempeño (estabilidad térmica dinámica) para verificar que el estabilizante no pierda su función de evitar la degradación térmica del PVC (Anexos C, D, F, G y H).

A continuación, se muestran los resultados de los ensayos propuestos para la evaluación de las posibles soluciones. En el caso de las pruebas de formación de clatratos (ver explicación técnica en el Anexo B) con urea se plantean nuevos ensayos para confirmar su efectividad en muestras de mayor volumen, del mismo modo es planteada la alternativa de realizar este tratamiento sobre la materia prima (el ácido graso) en lugar de hacerlo sobre el producto terminado.

2.3.1 Tratamiento con Adsorbentes:

Para el tratamiento con adsorbentes se identifica la temperatura de filtración como una variable de gran importancia en la apariencia del estabilizante, en cambio se observa que el tipo de adsorbente utilizado no es relevante en el proceso de reducción de turbidez.

A partir de este primer conjunto de ensayos se observa que el exceso de ácidos grasos saturados da lugar a la formación de agregados coloidales que son estables en el estabilizante a temperaturas superiores a 30°C, pero precipitan del mismo a temperaturas por debajo de 20°C por lo tanto la filtración a bajas temperaturas reduce la presencia de ácidos grasos saturados en los estabilizantes, sin embargo la filtración es una operación que se desarrolla en la ciudad de Cartagena y la temperatura que se alcanza dentro del filtro de placas siempre es mayor a 40°C. En la Tabla 1 se presentan los resultados de apariencia para el estabilizante tratado con adsorbentes.

Tabla 1. Apariencia del estabilizante tratado con absorbentes

Adsorbente	Porcentaje	Temperatura (°C)	Apariencia a 10°C
CARBON ACTIVADO POLVO	1%	20	Transparente
CARBON ACTIVADO POLVO	3%	20	Transparente
CARBON ACTIVADO POLVO	5%	20	Transparente
CARBON ACTIVADO GRANULAR	1%	20	Transparente
CARBON ACTIVADO GRANULAR	3%	20	Transparente
CARBON ACTIVADO GRANULAR	5%	20	Transparente
CARBON ACTIVADO POLVO	1%	50	Turbio
CARBON ACTIVADO POLVO	3%	50	Turbio
CARBON ACTIVADO POLVO	5%	50	Turbio
CARBON ACTIVADO GRANULAR	1%	50	Turbio
CARBON ACTIVADO GRANULAR	3%	50	Turbio
CARBON ACTIVADO GRANULAR	5%	50	Turbio
TONSIL	1%	50	Turbio
TONSIL	3%	50	Turbio
TONSIL	5%	50	Turbio
ULTRASIL	1%	50	Turbio
ULTRASIL	3%	50	Turbio
ULTRASIL	5%	50	Turbio

Una vez realizado este primer conjunto de ensayos se logró comprender la importancia de la temperatura de filtración en los resultados, se decide realizarse esta operación a 35 °C en los siguientes ensayos con el fin de obtener conclusiones representativas para la planta en Cartagena.

2.3.2 Tratamiento con Medios Filtrantes

Como se muestra en la Tabla 2 El tratamiento con medios filtrantes de diferentes características no fue efectivo en la remoción de la turbidez para ninguno de los casos por lo que no se realizan más pruebas para ésta técnica.

Tabla 2. Apariencia Del Estabilizante Tratado Con Medios Filtrantes

ENSAYO		0	1	2	3	4	5	6	7
ME)DIOS FILTRANTES	CELITE	X	X	X	X	X	X	X	X
	FIBRA DE COCO		X						
	TURBA DE COCO			X					
	CARBON ACTIVADO GRANULAR				X				
	SILICA						X	X	X
	TONSIL					X			
	LAURIL SULFATO							X	
	GD 70								X
APARIENCIA A 10°C	TURBIO	TURBIO	TURBIO	TURBIO	TURBIO	TURBIO	TURBIO	TURBIO	TURBIO

2.3.3 Tratamiento con Urea (Formación de Clatratos)

Para el tratamiento de remoción de saturaciones con la formación de clatratos se evaluaron diversas formulaciones con el fin de encontrar la cantidad mínima de urea y solventes que lograba eliminar la turbidez. El ensayo 7 de la tabla 3 muestra la formulación mínima conseguida. El principal inconveniente con el tratamiento es la elevada cantidad de solvente utilizada y la toxicidad del metanol, del mismo modo el rendimiento logrado en los ensayos que funcionaron no es atractivo en términos económicos. Los resultados de apariencia son consistentes aun cuando se somete la muestra a bajas temperaturas por tiempo prolongado

(más de un mes). En este sentido el tratamiento es interesante si logran superarse los inconvenientes mencionados anteriormente, nuevos ensayos con el uso de urea son planteados más adelante.

Tabla 3. Apariencia Del Estabilizante Tratado Con Urea

Ensayo	ESTAB 140, g	UREA, g	METANOL, mL	HEXANO, mL	RENDIMIENTO	APARIENCIA A 10° C
1	50	25	125	50	48%	Transparente
2	50	10	75	125	81%	Transparente
3	50	20	112.5	125	92%	Transparente
4	50	20	70	100	52%	Transparente
5	50	15	20-20	0	32%	Turbio
6	50	20	30	0	57%	Turbio
7	50	15	25	25	54%	Transparente
8	50	5	15	15	54%	Turbio
9	50	5	12.5	12.5	57%	Turbio
10	50	5	10	10	60%	Turbio

2.3.4 Tratamiento con Agentes de Superficie

Como se muestra en la Tabla 4 el uso de agentes de superficie en la etapa de separación de impurezas del estabilizante resultó efectivo para la combinación, floculante, coagulante y lauril sulfato de sodio (surfactante) en una formulación del 5 % para los tres, el medio filtrante utilizado no mostró tener relevancia en el proceso.

Tabla 4. Turbidez Del Estabilizante Tratado Con Agentes De Superficie

Ensayo	FLOCULAN TE, %	COAGULANTE, %	LAURI L, %	GD 70, %	MEDIO FILTRANTE	APARIENCIA A 10°C
1	0.5	0.5	0.5	0	CELITE + TONSIL	TRANSPAREN TE
2	0.5	0.5	0	0	CELITE + TONSIL	TURBIO
3	0	0.5	0.5	0	CELITE + TONSIL	TURBIO
4	0	0.5	0	0.5	CELITE + TONSIL	TURBIO
5	0.5	0.5	0	0.5	CELITE + TONSIL	TURBIO
6	0.5	0	0	0.5	CELITE + TONSIL	TURBIO
7	1	0.5	0.5	0	CELITE + TONSIL	TURBIO
8	0.5	0.5	1	0	CELITE + TONSIL	TURBIO
9	0.5	0.5	0.5	0	CELITE + TONSIL	LIGERAMENTE TURBIO
10	0.5	0.5 **	0.5	0	CELITE + TONSIL	TRANSPAREN TE
11	0.5	0.5	0.5	0	CELITE+TONSIL+ZE OLITA	TURBIO
12	0.5	0.5	0.5	0	CELITE+ZEOLITA	TURBIO
13	0.5	0.5 **	0.5	0	CELITE + TONSIL	TURBIO

Una vez concluidos los ensayos se realizaron análisis de cromatografía gases-masa a muestras del estabilizante tratado y a los sólidos obtenidos del proceso de filtración (ver Anexo C). En los resultados de dichos análisis se observa un elevado porcentaje de ácidos grasos saturados (principalmente de ácido esteárico y palmítico) en el estabilizante tratado, estos valores podrían verse reflejados en turbidez en el estabilizante si se llegaran a tratar muestras con un mayor porcentaje de saturaciones. Los resultados del análisis de la fase sólida recogida del filtro muestran un mayor porcentaje de ácido esteárico y palmítico comparado

con el del estabilizante tratado, esto demuestra que el tratamiento es efectivo en la remoción de una fase rica en ácidos grasos saturados del estabilizante.

El tratamiento con agentes de superficie resulta ser eficaz en replicas con estabilizantes ligeramente turbios traídos desde planta, sin embargo, no fue efectivo cuando el grado de turbidez era mayor, por esta razón no se considera una solución robusta para el problema de apariencia.

2.3.5 Confirmación del Tratamiento con Urea (Escalado a reactores de un litro)

Una vez se descubre que la adición de agentes de superficie no es efectiva en estabilizantes con un alto grado de turbidez se realizaron réplicas de los ensayos de adición de urea en muestras de estabilizante E140 con elevado nivel de saturaciones. Los resultados para este tratamiento son satisfactorios para las tres muestras evaluadas como se observa en la Tabla 8. De este modo el tratamiento comprueba su efectividad aun en estabilizantes con un alto grado de turbidez

Tabla 5. Confirmación De Resultados Para El Tratamiento Del Estabilizante Con Urea

Ensayo	E 140, g	UREA, g	METANOL, mL	HEPTANO, mL	RENDIMIENTO	APARIENCIA A 10° C
1	250	50	250	250	74%	Transparente
2	138.4	34.6	173	173	75%	Transparente
3	250	50	250	0	77%	Transparente

La remoción de saturaciones mediante la formación de clatratos con urea se convierte entonces, en este punto, en la solución más atractiva por su nivel de efectividad en estabilizantes con alto grado de turbidez, sin embargo, la gran cantidad de solventes que se requiere y la toxicidad de los mismos plantean inconvenientes si se quiere escalar el tratamiento. Se realiza entonces un

ensayo reemplazando el solvente utilizado de metanol a etanol y eliminando la adición de heptano (ver Tabla 6)

Tabla 6. Tratamiento del estabilizante con urea con etanol como solvente

Ensayo	E 140, g	UREA, g	ETANOL, mL	HEPTANO, mL	RENDIMIENTO	APARIENCIA A 10° C
1	250	50	250	0	78%	Transparente

El cambio de solvente no afecta la efectividad del tratamiento por lo que se logra acabar con los inconvenientes de esta solución.

La utilización de la urea es una técnica que remueve las saturaciones provenientes del ácido graso, en este sentido el tratamiento podría ser aplicado directamente a la materia prima y no al estabilizante terminado y así, se reduciría el costo de procesar un ácido graso con alto porcentaje de saturados.

Con el fin de comprobar que el tratamiento es efectivo en la remoción de los ácidos grasos saturados presentes en la materia prima se realizan ensayos sobre diferentes referencias de ácidos grasos.

2.3.6 Tratamiento con Urea al Ácido Graso utilizado como Materia Prima

En la actualidad en el proceso de producción de los estabilizantes E140 y E176 se utiliza el ácido graso de referencia FA2 del proveedor Arizona Chemical, sin embargo, con el fin de contar con un portafolio más amplio de materias primas, se desarrolló un estudio de contratipos del ácido graso FA2 (ver Anexo E) y se validaron nuevas referencias del proveedor Mead West Vaco.

El tratamiento del ácido graso con urea se decide realizar en todas las referencias disponibles con el fin de obtener resultados más generales. Esta decisión se toma

pensando en la posible sustitución de esta materia prima, posibilidad que actualmente está en evaluación.

Tabla 7. Apariencia de diferentes referencias de materia prima (ácido graso) tratada con urea

Ensayo	Referencia	Ácido Graso, g	UREA, g	ETANOL, mL	RENDIMIENTO	APARIENCIA A 10° C
1	FA2	250	25	250	66%	Transparente
2	FA2	500	50	500	77%	Transparente
3	Br3	250	25	250	74%	Turbio*
4	Br3	200	50	500	52%	Transparente
5	FA1	250	25	250	78%	Transparente
6	FA1	500	50	500	86%	Transparente
7	LA1 Special	500	50	500	89%	Transparente
8	LA1 Special	250	12.5	125	90%	Turbio*

*Presentan una reducción considerable en el nivel de turbidez

El tratamiento muestra ser eficaz en las formulaciones con al menos 10% de urea para el caso de las referencias, FA2, FA1 y LA1 Special (ver tabla 10). La referencia Br3 del proveedor Mead West Vaco es un caso especial; se trata de un ácido graso de bajo costo y alto contenido de saturaciones, el tratamiento para esta referencia solo es efectivo en formulaciones con al menos un 25 % de urea lo que genera un rendimiento muy bajo (cercano al 50%) por este motivo no es llamativo como contratipo para tratar.

El ácido graso FA2 tratado fue sometido a análisis de cromatografía gases-masa (ver Anexo F) con el fin de verificar que el tratamiento efectivamente removiera las saturaciones de la muestra. Para esto se comparan los resultados del análisis con

los de una muestra sin tratar y se confirma una reducción en el porcentaje de los ácidos grasos saturados (esteárico, palmítico y heptadecanoico) cercana al 1 %.

A partir del ácido graso tratado se produce estabilizante E-140 con el fin de realizar evaluaciones de desempeño en estabilidad térmica: chips y reología (Anexos G y H) que garanticen la funcionalidad del estabilizante después de tratar la materia prima. Los resultados obtenidos en ambos análisis muestran que el estabilizante tratado tiene el mismo desempeño que el patrón por lo que, en términos de desempeño, se aprueba el tratamiento.

Con el desarrollo del último conjunto de ensayos se comprueba la efectividad del tratamiento con urea para la remoción de saturaciones sobre las materias primas, esto plantea una solución de pretratamiento de gran utilidad ya que evita la propagación de perturbaciones a través del proceso.

3 CONCLUSIONES

- A partir del hallazgo del problema clave se lograron plantear un conjunto robusto de soluciones en las direcciones conceptuales: adsorción física, remoción química y dispersión. Dichas soluciones fueron clasificadas según su calidad y partir de esta clasificación se definieron los ensayos a realizar para su confirmación.
- Los ensayos en la dirección conceptual dispersión mostraron ser efectivos en la remoción de los ácidos grasos saturados y sus derivados para la formulación de 0.5 % en floculante, 0.5 % coagulante y 0.5 % surfactante, sin embargo, su efectividad se limita a estabilizantes con un grado de turbidez bajo y no se considera un tratamiento robusto en la solución del fenómeno indeseado.
- El tratamiento de formación de clatratos demostró ser eficaz en la remoción de ácidos grasos saturados y sus derivados en formulaciones de al menos un 25 % en urea con relación 1:1 estabilizante-solvente incluso para muestras con un elevado grado de turbidez. Para el caso del tratamiento con urea aplicado a la materia prima: ácido graso la formulación del 10% en urea y relación 1:1 estabilizante-solvente demostró ser eficiente para la referencia actual, así como para la mayoría de contratipos aprobados. Con estos resultados la formación de clatratos con urease convirtió en la solución más robusta y su aplicación demostró ser eficaz en la eliminación de la turbidez tanto del estabilizante terminado como del ácido graso utilizado como materia prima.

4 RECOMENDACIONES

- El tratamiento con urea del ácido graso utilizado como materia se considera efectivo a escala laboratorio, es necesario, dentro del sistema de solución de fenómenos indeseados, realizar un escalado en la planta piloto que existe en el Área de Tecnología de Carboquímica previo a la aplicación del tratamiento en la planta.
- Se recomienda realizar una ampliación del estudio sobre los contratipos del ácido graso FA2 (ver anexo E) donde se verifique la apariencia a bajas temperaturas del estabilizante que se produce a partir de estos.
- De implementarse alguna de las soluciones de alto costo como sistemas de filtración en frío o el uso de filtros con poro sinterizado se requerirán evaluaciones previas que comprueben la efectividad y robustez de estas operaciones en la eliminación de la turbidez del estabilizante.
- Dentro de las evaluaciones que realiza el área de Control de Calidad para la aprobación de los estabilizantes de estaño no se cuenta con un método estandarizado para la medición del punto de nube, por lo tanto, se recomienda la creación, divulgación e implementación del mismo.
- Se recomienda realizar análisis frecuentes del contenido de saturaciones del ácido graso FA2 con el fin de verificar que cumpla con las especificaciones que reporta el proveedor.

BIBLIOGRAFIA

- BI, Y.; Ding, D.; Wang, D. Low melting-point biodiesel derived corn oil via urea complexation. *Bioresource Technology*, Volumen 101, Febrero de 2010, 1220-1226 pp.
- CARBOQUÍMICA S.A.S. Consultado el 18 de Marzo de 2015. Disponible en la web: <http://www.carboquimica.com.co>.
- CLARES, B. Tesis Doctoral. Sistemas de Transporte y Liberación de Fármacos de Aplicación Tópica: Liposomas multilamelares portadores de Acetonido de Triamcinolona. Universidad de Granada, España 2003.
- DUNN, R.O.; Ngo, H.L.; Haas, M,J. Branched-chain fatty acid methyl esters as cold flow improvers for biodiesel. *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society*. 92(6). 853-869 pp.
- FOLARIN O.M.; Sadiku E.R. Thermal stabilizers for poly(vinyl chloride): A review. *International Journal of Physical Sciences*. Vol 6(18). July 2011. 4323 pp.
- IMAHARA, H.; Minami, E.; Saka S. Thermodynamic study on cloud point of biodiesel with its fatty acid composition. *FUEL*. 85 (2006). 1666-1670 pp.
- INTARAT, N.; Somnuk, K.; Theppaya, T. Prateechaikul, G. Acid value reduction process in mixes crude palm oil by using low-grade ethanol. *Advanced Material Research*. 1025-1026. 677-682 pp.
- LAN, Y.; Corradini, M.G.; Liu, X.; May, T., Borondics, F.; Weiss, R.G. Probing Solubility Parameters Governing Self-Assembly of Molecular Gels. The case of

- 1,3:2,4-Dibenzylidene Sorbitol. Langmuir. Feature Article. 30, 14128-14142 pp.
- MOHAMAD, T. T., & Favardin, F. Kinetics Study of Degradation and Stabilizing Effect of Organic Thermal Stabilizers (EDTA, 1,2 Propane Diol, Bezoic Acid, and Phenol for Rigid Polyvinyl Chloride). Iranian Polymer Journal (14(8)), 22 June 2005, 686 pp.
 - MOHANAN, A.; DARLING, B.; BOUZIDI, I.; NARINE, S.S. Mitigating crystallization of saturated FAMES (fatty acid methyl esters) in biodiesel. 3. The binary phase behavior of 1,3-dioleoyl-2-palmitoyl glycerol - Methyl palmitate - A multi-length scale structural elucidation of mechanism responsible for inhibiting FAME crystallization, Energy, Volume 86, 15 June 2015, Pages 500-513 pp.
 - MOSER, B.R. Impact of fatty ester composition on low temperature properties of biodiesel-petroleum diesel blends. Fuel. Volumen 115, Enero 2014, 500-506 pp.
 - NA-RANONG, D.; KITCHAIYA P.; Precipitation above cloud point in palm based biodiesel during production and storage. Fuel, Volumen 122, Abril de 2014, 287-293 pp.
 - SCHILLER, Michael. PVC Stabilizer/Additive, Hanser Publications, Munich, 2015. 1-5 pp.
 - STAMKULOV, N. S.; Mussabekov, K. B.; Aidarova, S. B. and Luckham, P. F. (2008). "Stabilisation of emulsions by using a combination of an oil soluble ionic surfactant and water soluble polyelectrolytes. I: Emulsion stabilisation and Interfacial tension measurements". Elsevier 335.103–106 pp.
 - TAO, Bernard Y.; MOHTAR, Samia. Method of Lowering the Cloud Point of Fatty Acid Esters, Chemicals & Chemistry, 2014, 351 pp.

ANEXOS

ANEXO A. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE LOS ESTABILIZANTES E140 y E176

En el proceso de producción de los estabilizantes de estaño E-176 y E-140 se diferencian dos grandes etapas, en la primera de ellas se produce el intermedio de reacción 2 MercaptoEtilFtalato (2-MET), en la segunda se producen los estabilizantes en dos etapas de reacción y una posterior dilución de acuerdo a la especificación de cada referencia.

PRODUCCIÓN DEL 2 MERCAPTO ETIL FTALATO (2-MET)

El proceso inicia con el cargue del Ácido Graso al reactor, esta adición se hace con ayuda de vacío y posteriormente se homogeniza, después se agregan los reactivos 2 Mercapto Etanol (2 ME) y el Ácido Metano Sulfónico (AMS). Una vez agregados todos los reactivos al reactor se establece una temperatura de 45 °C en el controlador, el tiempo en alcanzar esta temperatura es en promedio de 20 minutos. Cuando se alcanzan los 45 °C el sistema se somete a un vacío de al menos 18 in Hg, presión que debe ser aplicada lentamente. Posteriormente se da inicio al proceso de calentamiento hasta 82 °C en 2 horas, este se realiza a modo de rampa de calentamiento incrementando el set point del controlador en intervalos pequeños de temperatura cada 10 o 20 minutos, este incremento de temperatura se da en un periodo de tiempo de entre 1 hora 40 min y 2 horas. En el momento en el que se alcanzan los 82 °C se realiza una prueba de valor ácido, esta prueba debe realizarse con rapidez ya que requiere que se rompa el vacío para tomar la muestra afectando el desarrollo de la reacción. Una vez se alcanza la especificación de valor ácido se interrumpe la reacción adicionando agua.

La separación de las fases orgánica y acuosa es inmediata desde el momento que se adiciona el agua de lavado, ésta mezcla bifásica se deja reposar por una hora. La fase orgánica se separa de la acuosa y se seca en el reactor durante dos horas a 65°C y 18 in Hg. El 2 MET obtenido se deja enfriar hasta temperatura ambiente y

se procede con su evaluación, las pruebas realizadas son: Apariencia, Color (Escala Gardner), Valor Ácido, Porcentaje de Azufre y Material Volátil.

PRODUCCIÓN DEL ESTABILIZANTE E-176

La producción del estabilizante se lleva a cabo en dos reacciones y una posterior dilución. En la primera etapa el intermedio 2-MET se adiciona al reactor junto con una solución de Cloruro de Monobutil Estaño (MBTC) en agua con presencia del catalizador EDTA. Los productos de esta reacción se neutralizan con una solución de soda al 20%. La segunda reacción ocurre con la adición del sulfuro de sodio y también debe neutralizarse con hidróxido de sodio, en esta etapa una medición del pH es requerida para garantizar que se cumple con la especificación. La siguiente etapa del proceso es la adición lauril sulfato de sodio (LSS), un surfactante que ayuda a la separación de la fase acuosa que se lleva a cabo en la siguiente etapa. En las últimas etapas del proceso se realiza la dilución del estabilizante concentrado con Aceite Mineral (Blancoil), el intermedio de reacción 2 MET y la materia prima 2 Mercapto Etanol. El estabilizante obtenido se deja decantar por un periodo de aproximadamente diez días y finalmente es filtrado en un filtro de placas utilizando como medio filtrante Celite Blanco.

PRODUCCIÓN DEL ESTABILIZANTE E-140

El proceso de producción de la referencia E-140 es bastante similar al del estabilizante E-176. Inicia con la mezcla de la solución cloruro de monobutil estaño (MBTC) con agua y su posterior reacción con el intermedio 2-MET, los productos se neutralizan con soda caustica antes de la segunda reacción con sulfuro de sodio, después de esta etapa se neutraliza nuevamente con soda. En este punto del proceso el estabilizante concentrado se lava con agua y lauril sulfato de sodio como surfactante. Para la dilución se utiliza primero aceite mineral (Blancoil) y una arcilla clarificante (Tonsil), esta mezcla se seca y posteriormente se agrega 2 MET como diluyente. La nueva mezcla debe secarse una vez más antes de agregar los demás diluyentes (2 ME y nuevamente aceite mineral). El estabilizante obtenido se deja decantar por un periodo aproximado de 10 días antes de filtrarse en un

filtro de placas con Celite blanco como medio filtrante. El estabilizante final debe ser evaluado por control de calidad antes de su comercialización.

ANEXO B FORMACIÓN DE CLATRATOS

La winterización es el proceso de cristalización y remoción de ácidos grasos saturados y algunos insaturados, sin embargo, produce porcentajes bajos de recuperación, por este motivo en el proceso se utilizan compuestos conocidos como “improvers”.

Un proceso que incluye el uso de improvers es el fraccionamiento, en éste se usan las propiedades de cristalización del ácido graso saturado para separar una mezcla en fracciones líquidas con alto y bajo punto de nube. Durante el fraccionamiento, los improvers crean compuestos de inclusión. El proceso de creación de un compuesto de inclusión requiere un constituyente anfitrión, en este caso la molécula de ácido graso, el cual tiene una serie de cavidades o lugares de aterrizaje para el segundo constituyente químico denominado el visitante, para este caso el improver. El compuesto resultante de la combinación entre el anfitrión y el visitante se denomina compuesto de inclusión. Las fuerzas que mantienen ambos constituyentes juntos son fuerzas de tipo Van Der Waals. Los clatratos son una clase de compuesto de inclusión en el cual los espacios en el constituyente anfitrión son encerrados en todos lados causando un “efecto de atrapamiento”.

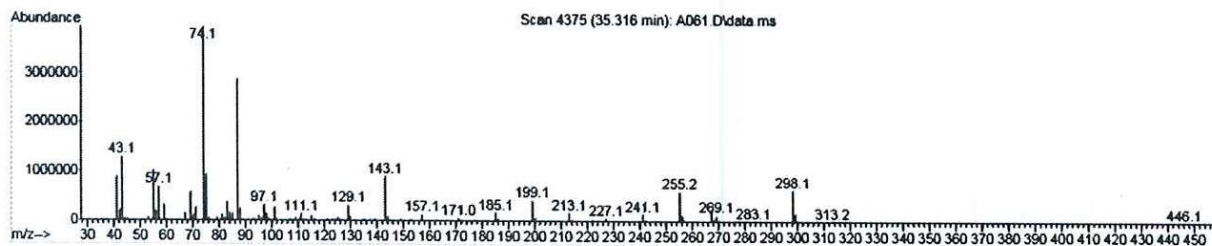
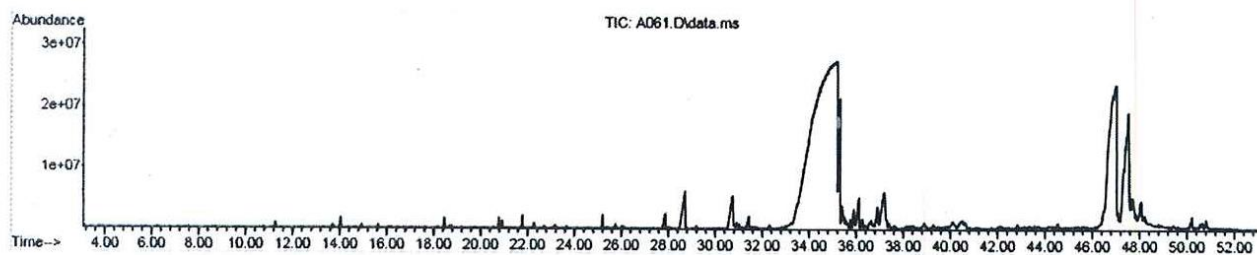
Un improver comúnmente utilizado es la urea, ésta forma selectivamente clatratos con moléculas de ácido graso. Inicialmente, la urea forma clatratos con las moléculas de ácido graso saturado más largas, por ejemplo ácido esteárico (C18:0). A medida que el número de moléculas de ácido graso saturado de cadena larga decrece, la urea forma compuestos de inclusión con moléculas de de cadena lineal más corta como el ácido palmítico (C16:0) y luego con moléculas monoinsaturadas que son no lineales como el ácido oleico (C18:1). La razón de esta selectividad se debe a la facilidad de la clatratación observada con cadenas lineales largas de ácido graso saturado que ocurre por el mayor número de cavidades o sitios de aterrizaje para la molécula de urea.

ANEXO C CROMATOGRÁFIA DE GASES-ESPECTROMETRÍA DE MASAS (GC-MS) PARA MUESTRAS DE ESTABILIZANTE TRATADO CON AGENTES DE SUPERFICIE

CROMATOGRAMAS DE MUESTRAS ANALIZADAS

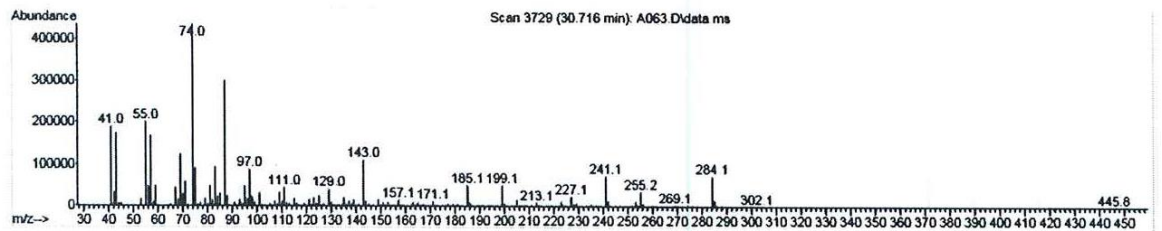
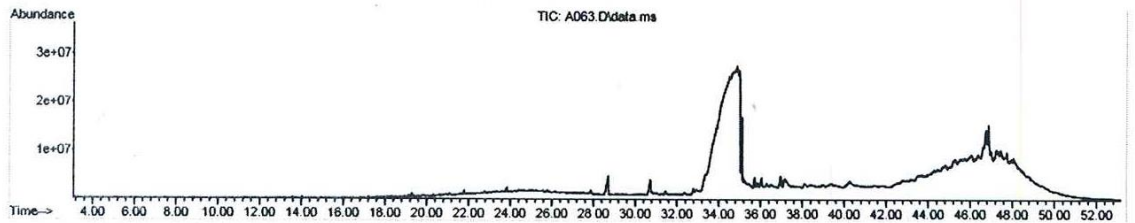
Estabilizante tratado con agentes de superficie (Muestra A060)

File :D:\CARBOQUIMICA 01062015\A061.D
Operator : RAFALVAREZ
Acquired : 1 Jun 2015 13:59 using AcqMethod ZB5MS FAMES PERFIL PLASMA Y CELULAS.M
Instrument : GISB GCMSD
Sample Name: METABOLISMO
Misc Info :
Vial Number: 3



Sólidos recogidos en la filtración del estabilizante tratado (Muestra A063)

File : D:\CARBOQUIMICA 01062015\A063.D
 Operator : RAFALVAREZ
 Acquired : 1 Jun 2015 15:16 using AcqMethod ZB5MS FAMES PERFIL PLASMA Y CELULAS.M
 Instrument : GIBB GCMSD
 Sample Name: METABOLISMO
 Misc Info :
 Vial Number: 4



RESULTADOS:

Compuesto		Muestra A060 (No. 2)	Muestra A063 (No. 7)
		%Área	%Área
1	1-Decanol	5.30	0.00
2	Ácido decanoico	0.00	0.00
3	Ácido dodecanoico	0.00	0.00
4	Ácido mirístico	0.00	0.00
5	Ácido pentadecanoico	0.00	0.00
6	Ácido palmitoleico	0.00	0.00
7	Ácido palmítico	2.28	2.75
8	Ácido cis-10-heptadecenoico	1.57	1.33
9	Ácido margárico (C17:0)	0.32	0.00
10	Ácido linóleo	0.60	0.00
11	Ácido oleico (Ácido cis-9 oleico)	81.43	89.01
12	Ácido trans-9-elaidico	0.00	0.00
13	Ácido linolelaídico (trans)	1.89	0.00
14	Ácido esteárico	6.62	6.90

Estándar interno: Acido nonadecanoico, metilester.

ANEXO E. EVALUACIÓN DE CONTRATIPOS DE ÁCIDO GRASO EN LA PRODUCCIÓN DE 2-MET

1. OBJETIVO:

- Evaluar el desempeño de los ácidos grasos de referencia L1, L1A, L1 Special del proveedor Mead West Vaco como contratipos del ácido graso SYLFAT FA2 del proveedor Arizona Chemical en la producción del intermedio de estabilizantes de estaño 2 MercaptoEtilFtalato (2 MET)

2. INTRODUCCIÓN:

En la producción de estabilizantes de estaño Carboquímica S.A.S utiliza como principal materia prima el Acido Graso de origen vegetal SYLFAT® FA2 de la compañía Arizona Chemical, sin embargo, con el fin de garantizar que el proceso no se vea afectado en el caso de no contar con esta referencia se requieren más opciones en proveedores. Es a demás importante mencionar que la compañía Arizona Chemical provee materias primas que Carboquímica S.A.S comercializa y por esta razón se teme que dentro de la competencia por el mercado, Arizona Chemical tomé acciones que pongan en riesgo el suministro del ácido graso. Por los anteriores motivos surge el interés por contar con contratipos del ácido graso SYLFAT® FA2,

Como contratipos del ácido graso utilizado actualmente se buscan validar las referencias L1, L1A Y L1A Special del proveedor Mead West Vaco, para estas se realizó una caracterización completa así como una evaluación de su desempeño en la producción del intermedio de reacción 2 MercaptoEtilTalato (2 MET). Se decidió llegar hasta esta etapa del proceso ya que desde este punto es posible conocer si el estabilizante producido tendrá las especificaciones requeridas haciendo un análisis del 2 MET obtenido.

3. CARACTERIZACIÓN DE CONTRATIPO DE ÁCIDOS GRASOS

Tabla 1. Apariencia de las referencias FA2, L1, L1A Y L1A Special a 25 °C

		FA2		L-1	L-1 A	L-1 Special
PROPIEDAD	MÉTODO	Especificación	Valor	Valor	Valor 1	Valor
Apariencia (25°C)	Visual	Líquido amarillento, de transparente a ligeramente turbio	Líquido Amarillo Transparente	Líquido Amarillo Transparente	Líquido Amarillo Transparente	Líquido Amarillo Transparente

Tabla 2. Color (Escala Gardner) de las referencias L1, L1A Y L1A Special

		FA2		L-1		L-1 A	L-1 Special		
PROPIEDAD	MÉTODO	Especif.	Valor	Especif.	Valor	Valor	Especif.	Valor	
Color	MTCC 855	4 Max	3	4 Max	3	N.A	3	N.A.	3

Tabla 3. Densidad de las referencias L1, L1A Y L1A Special

		FA2	L-1	L-1 A	L-1 Special
PROPIEDAD D	MÉTODO	Valor	Valor	Valor 1	Valor
Densidad (25°C)	MTCC 847	0.9046	0.9021	0.8988	0.901

Tabla 4. Valor Ácido de las referencias L1, L1A Y L1A Special

		FA2		L1		L-1A		L-1 A Special	
PROPIEDAD	MÉTODO	Especif.	Valor	Especif.	Valor	Espec.	Valor	Especif.	Valor
Valor Ácido	MTCC 209	195-205	192.29	192 Min	188.185	N.A	188.895	N.A	193.47 5

Tabla 5. Estabilidad Térmica para las referencias L1, L1A Y L1A Special

		FA2		L-1	L-1 A	L-1 Special
PROPIEDAD	MÉTODO	Valor		Valor	Valor	Valor
Estabilidad Térmica	MTCC 883	8 Max	12	7	4	5

Tabla 6. Contenido de Agua por Karl Fisher para las referencias L1, L1A Y L1A Special

		FA2		L-1	L-1 A	L-1 Special
PROPIEDAD	MÉTODO	Valor		Valor	Valor	Valor
Contenido de Agua por K.F.	MTCC 883	0.1	0.099	0.097	0.096	0.034

Tabla 7. Índice de Yodo para las referencias L1, L1A y L1A Special

		FA2		L-1	L-1 A	L-1 Special
PROPIEDAD	MÉTODO	Valor				
Índice de Yodo	ASTM D5768-02 MTCC 838	130	129.35	128.05	131.58	131.58

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para el análisis del desempeño de los contratipos de ácido graso en la producción de los estabilizantes E-140 y E-176, se realizaron ensayos donde se produjo el intermedio de reacción 2 MET. Se decidió solo llegar a esta etapa del proceso ya que a partir de este intermedio es posible conocer si el producto final presentará turbidez. El desarrollo experimental fue desarrollado para obtener 726 g de 2 MET la formulación para obtener esta cantidad se muestra a continuación:

Tabla 8. Formulación para los ensayos de 2 MET

Materia Prima	Cantidad (g)
Ácido Graso	600
2 Mercapto Etanol (2 ME)	205
Ácido Metanosulfónico (AMS)	5
Agua de lavado	120

5. RESULTADOS EVALUACIÓN DE LOS CONTRATIPOS DE ÁCIDO GRASO EN LA PRODUCCIÓN DE 2-MET

Numero de Ensayo		1	2	3	4	8	9* **	5*	6	7
REFERENCIA		FA2	FA2	FA2	FA2	L1	L1A	L1A	L1A Special	L1A Special
Rendimiento		98.21%	97.93%	97.94%	102.36%	91.37%	96.16%	98.91%	99.32%	98.62%
Tiempo de Reacción		2 horas 40 min	1 hora 45 min	1 hora 15 min	2 horas	1 hora 43 min	2 horas 10 min	1 hora 43 min	1 hora 50 min	1 hora 48 min
Tiempo Total de Proceso		4 horas 15 min	6 horas	5 horas 45 min	5 horas 7 min	5 horas 25 min	5 horas	4 horas 35 min	4 horas 30 min	4 horas 55 min
Apariencia	Espef. Líquido Brillante a Turbio	Líquido Amarillo Brillante	Líquido Amarillo Opaco	Líquido Amarillo con Precipitado Rojo	Líquido Amarillo Opaco	Líquido Rojo Oscuro Brillante	Líquido Amarillo ligeramente Turbio	Líquido Amarillo ligeramente Turbio	Líquido Amarillo con Precipitado Rojizo	Líquido Amarillo ligeramente Turbio
Color (Gardner)		5	4	7	4	12	3	4	4	5
Valor Ácido	Espef. 20-30	21.4/19.5	39.1/37.8	16.70/16.50	22.58/22.08	26.41/25.97	25.83/25.70	22.90/23.30	15.18/15.27	23.71/23.79
% S	Espef. Min. 7.5%	8.10/8.66	8.58/8.27	7.61/7.67	8.77/8.60	3.88/3.92	7.98/8.03	8.42/8.48	8.41/8.44	8.02/8.02
Material Volátil	Espef. Max. 5%	8.2/8.45	2.59/2.63	2.18/2.46	2.55/2.56	0.23/0.36	2.98/2.69	2.64/2.55	3.41/3.16	1.30/1.51

*Presenta precipitado Blanco

** Tuvo problemas de vacío que alargaron el tiempo de reacción

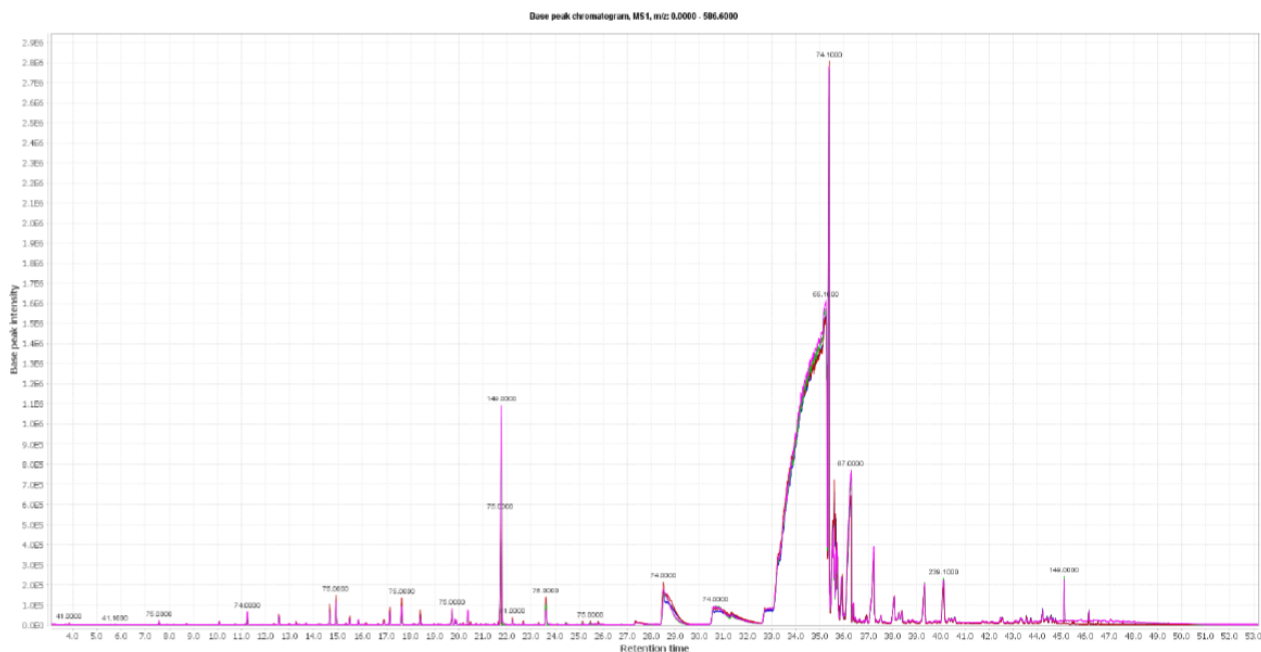
6. CONCLUSIONES :

- Para las tres referencias de contratipos se observan rendimientos elevados cercanos al 100%, especialmente para las referencias L1A y L1A especial, en este sentido es posible validar el uso de estas referencias en remplazo del ácido graso SYLFAT® FA2.
- Los tiempos de reacción requeridos para cumplir con la especificación de valor ácido (menor que 27 mgKOH/g) es menor que las 2 horas establecidas para las tres referencias evaluadas por lo tanto, en este aspecto, se pueden validar como contratipo del ácido graso SYLFAT® FA2.
- La apariencia del 2 MET producido de las referencias L1A Y L1A Special, examinadas visualmente cumple con las especificaciones establecidas por control de calidad, esto es, de líquido amarillo brillante a turbio. Por otro lado, el 2 MET producido a partir de la referencia L1 tiene una apariencia rojiza no conforme con las especificaciones requeridas, esto puede deberse al estado de calidad de esta materia prima y la formulación reducido con que se desarrollo.
- En el análisis del Valor Ácido se observa una reducción importante en todas las referencias una vez se termina la reacción agregando el agua de lavado, esta reducción es especialmente evidente en el ensayo 9 donde se reduce por debajo del rango permitido, es recomendable detener la reacción en punto de valor ácido más alto con el fin de lograr un producto final dentro de las especificaciones requeridas.
- El porcentaje de azufre obtenido en el 2 MET de las referencias L1A, L1A Special cumple con las especificaciones requeridas (mayor a 7.5%). La referencia L1, en cambio, produce una no conformidad con este parámetro, por lo tanto se validan en este aspecto solo las referencias L1A Y L1A Special.
- En el parámetro de materia volátil las tres referencias se encuentran por debajo del 5 % establecido como límite máximo, en este sentido se validan para este aspecto.

- La formación de precipitado blanco presente en los ensayos realizados con la referencia L1A no tuvo implicaciones en los parámetros de calidad evaluados, sin embargo puede acarrear una operación adicional de filtración para la separación del 2 MET.
- Una vez analizados todos los parámetros de calidad para el 2 MET se concluye que las referencias L1A Y L1A Special cumplen con todas las especificaciones requeridas para su aprobación y pueden validarse como contratipo del ácido graso SYLFAT® FA2. El 2 MET producido a partir de la referencia L1, en cambio, se encuentra no conforme en las pruebas de apariencia y porcentaje de azufre, sin embargo, es importante tener en cuenta que no se contaba con certificado de calidad aprobado para esta referencia, en este sentido; para los ensayos realizados, no se valida como contratipo y, si se desea validar su uso, se recomiendan nuevas pruebas de desempeño con materia prima de calidad certificada.

ANEXO F CROMATOGRAFÍA DE GASES-ESPECTROMETRÍA DE MASAS (GC-MS) PARA MUESTRAS DE ÁCIDO GRASO TRATADO Y SIN TRATAR

CROMATOGRAMAS DE MUESTRAS ANALIZADAS



RESULTADOS (FA2-T: Ácido graso tratado, FA2-S: Ácido graso sin tratar)

Compuesto	FA2S-A091		FA2T-A092	
	% Área	± SD	% Área	± SD
1 Ácido decanoico	0.01	0.00	0.00	0.00
2 Ácido mirístico	0.00	0.00	0.00	0.00
3 Ácido pentadecanoico	0.01	0.00	N.D.	N.A.
4 Ácido palmitoleico	0.01	0.00	N.D.	N.A.
5 Ácido palmítico	0.60	0.09	0.51	0.18
6 Ácido heptadecanoico	0.31	0.01	0.25	0.02
7 Ácido gamma linoléico	0.34	0.01	0.25	0.06
8 Ácido linoleáido	2.25	0.22	1.98	0.45
9 Ácido trans-9-eláido	89.26	0.84	90.62	0.86
10 Ácido estearico	6.99	0.46	6.08	0.27
11 Ácido nonadecanoico	0.13	0.03	0.21	0.01
12 Ácido cis-11,14-eicosadienoico	0.07	0.01	0.05	0.00

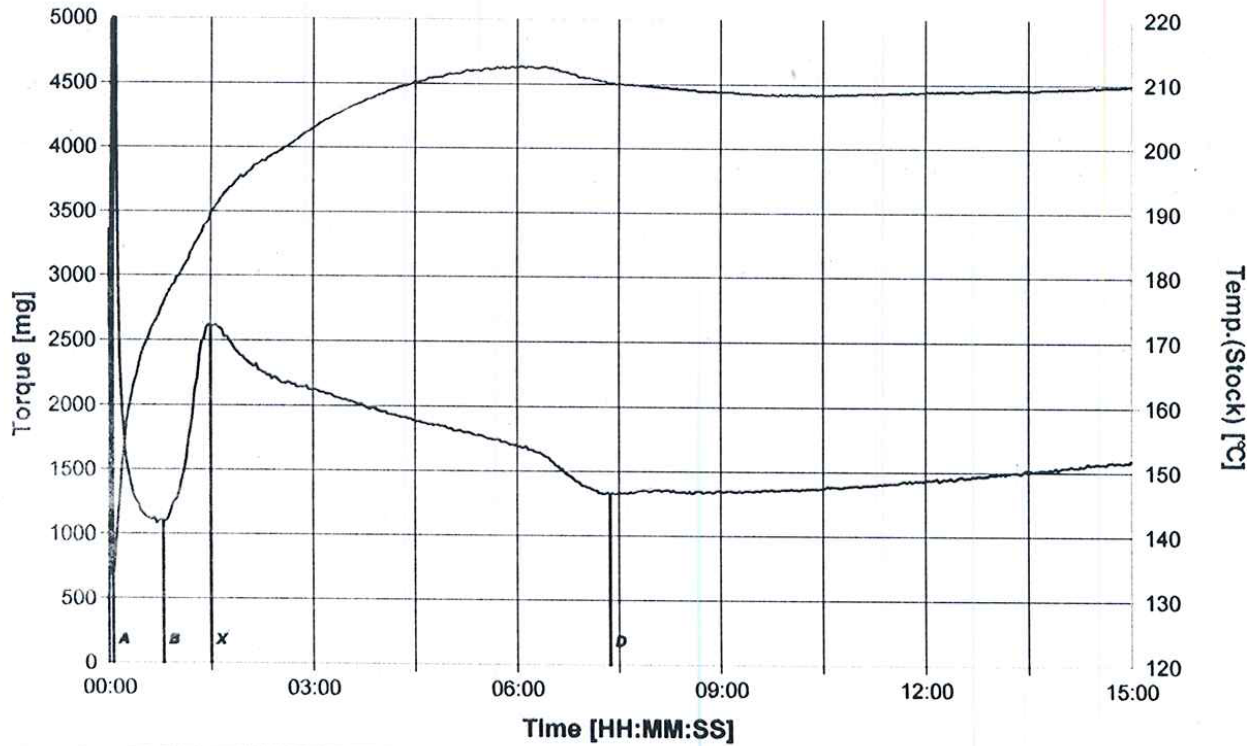
**ANEXO G EVALUACIÓN DE DESEMPEÑO: REOLOGÍA DEL
ESTABILIZANTE E176 PATRÓN Y EL PRODUCIDO CON ÁCIDO GRASO
TRATADO CON UREA**

ESTABILIZANTE E176 PATRÓN

**BRABENDER® Plastogram
PLASTI-CORDER and Mixer Measuring Head
Heat & Shear Stability / Version 4.2.5**

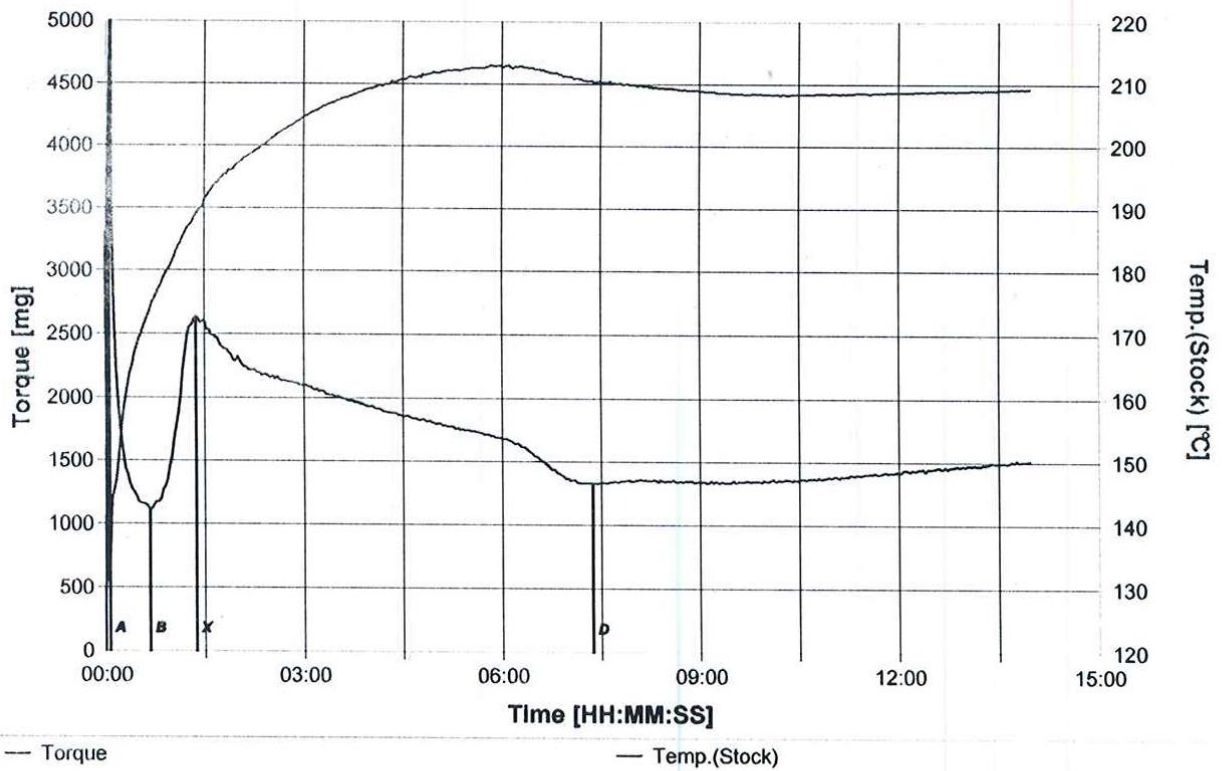
Test Conditions

Order	: CARBOQUIMICA	Speed	: 60 rpm
Operator	: DIEGO SANTACRUZ	Mixer Temp.	: 190 °C
Date	: 07/10/2015 01:41	Start Temp.	: 187 °C
Drive Unit	: Plastograph EC Plus	Meas. Range	: 5000 mg
Mixer	: W 50 E - 3 Zones	Damping	: 1
Loading Chute	: Manual + 5 kg	Test Time	: 15.00 min
Sample	: PATRON	Sample Mass	: 62.0 g
Additive	: E-176	Code Number	: ALBERTO MONSALVE




Name		Time [HH:MM:SS]	Torque [mg]	Stock Temp. [°C]
Loading Peak	A	00:00:04	6546	133
Minimum	B	00:00:48	1107	176
Maximum	X	00:01:30	2620	190
Decomposition	D	00:07:22	1320	210

ESTABILIZANTE E176 PRODUCIDO CON ÁCIDO GRASO TRATADO CON UREA



Name		Time [HH:MM:SS]	Torque [mg]	Stock Temp. [°C]
Loading Peak	A	00:00:04	5356	134
Minimum	B	00:00:40	1110	174
Maximum	X	00:01:22	2636	189
Decomposition	D	00:07:22	1324	211

**ANEXO H ESTABILIDAD TÉRMICA DEL ESTABILIZANTE E-176
 PRODUCIDO CON ÁCIDO GRASO TRATADO CON UREA**

DEPARTAMENTO TÉCNICO		ESTABILIDAD DINÁMICA							
 FORMULACIÓN		CHIPS F-TDP-032							
		FECHA 2015-07-10							
<div style="border: 2px solid orange; height: 100px; width: 100%;"></div>		CONDICIONES							
		Escala 0-5000 mg.	Velocidad 60r/min.						
		Amortiguación 1 s	Peso Muestra 60.23 g						
		Temperatura del Cabezote 190 °C	Elaborado por DIEGO SANTACROZ						
		TIEMPO (min.)							
		MUESTRA	2	3	4	5	6	7	8
		E-176 Patrón E-176 P201-141231 E-176 Laboratorio Acido graso FA2 Clatrado 2015-7-08	