

Tecnologías para la obtención de oleoquímicos provenientes del aceite de palmiste



Tecnologías para la obtención de oleoquímicos provenientes del aceite de palmiste

Bogotá, D.C., diciembre de 2008



Publicación del Centro de Investigación en Palma de Aceite (Cenipalma).
Financiada por Fedepalma - Fondo de Fomento Palmero.

Boletín Técnico N° 24

Tecnologías para la obtención de oleoquímicos provenientes del aceite de palmiste

Autores: Andrés Astudillo Montañez, Estudiante del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, de la Universidad Nacional de Colombia; Paulo César Narváez Rincón, Ingeniero Químico, M. Ing., Dr. Ing., Profesor Asociado, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Nacional de Colombia; Sandra Milena Rincón Miranda, Ingeniero Químico, M. Ing., Investigador Asociado, Líder del Área de Usos Alternativos, Cenipalma, y Jesús Alberto García Núñez, Ingeniero Sanitario, M. Ing., Director de la División Procesos y Usos, Cenipalma.

Coordinación editorial

Donaldo Alonso Donado Vioria
Jefe de Publicaciones
Oficina de Comunicaciones de Fedepalma

Fotografía

Los autores

Diseño y diagramación

Carlos Sandoval - Pigmalión

Impresión

Molher Impresores Ltda.



Calle 20A N° 43A – 50. Piso 4. Bogotá - Colombia
Teléfono: 2086300 Fax: 2444711
e-mail: srincon@cenipalma.org
www.cenipalma.org

Diciembre de 2008

ISBN:N° 24 es: 978-958-8360-05-8

Contenido

Presentación	7
Introducción	9
Tecnologías de obtención de ácidos grasos	13
Química de formación	13
Hidrólisis de triglicéridos	13
Hidrólisis de ésteres metílicos	14
Tecnologías de producción	15
Proceso Colgate-Emmery	15
Hidrólisis a media presión	18
Proceso Twitchell	19
Hidrólisis enzimática	19
Hidrólisis de ésteres metílicos	20
Oferentes de tecnología de ácidos grasos	21
Tecnologías de obtención de ésteres metílicos	22
Química de formación	22
Metanólisis de aceites y grasas	22
Esterificación directa de ácidos grasos	24
Tecnologías de producción	24
Metanólisis en continuo	24
Proceso Desmet Ballestra	26
Proceso Lurgi	26
Proceso Crown Iron	27
Proceso Henkel	29
Oferentes de tecnología de ésteres metílicos	29
Tecnologías de obtención de alcoholes grasos	30
Química de formación	30
Hidrogenación de ésteres metílicos	31
Hidrogenación de ácidos grasos	32



Hidrogenación de triglicéridos	32
Tecnologías de producción	33
Obtención a partir de ésteres metílicos por el proceso Lurgi	33
Obtención a partir de ácidos grasos por el proceso Lurgi	34
Proceso Davy	36
Proceso por suspensión	36
Oferentes de tecnología de alcoholes grasos	37
Tecnologías de producción de aminas y amidas grasas	38
Química de formación	38
Amonólisis de ácidos grasos	39
Reducción de nitrilos (formación de aminas)	39
Amonólisis de alcoholes grasos	40
Amonólisis de ésteres metílicos	41
Alquilación de alcoholes grasos	41
Amidación de triglicéridos	41
Amidación de ésteres metílicos	41
Tecnologías de producción	42
Producción de nitrilos	42
Producción de alcanolamidas	44
Oferentes de tecnología de aminas y amidas grasas	44
Tecnologías de producción de surfactantes aniónicos grasos	45
Química de formación	46
Sulfonación de ésteres metílicos	46
Sulfatación de alcoholes grasos	47
Tecnologías de producción	47
Sulfonación de ésteres metílicos	47
Oferentes de tecnología de surfactantes aniónicos grasos	52
Conclusiones	53
Referencias bibliográficas	55

Presentación

El sector palmero tiene unas condiciones favorables en Colombia, debidas en lo fundamental a que el Gobierno Nacional lo ve como un generador de empleo y un abastecedor idóneo de materias primas para la elaboración de biocombustibles, en particular de biodiésel, que está penetrando con fuerza en el mercado nacional.

De hecho, hay un crecimiento acelerado de las áreas sembradas. Desde 2002 se están cultivando alrededor de 26.000 hectáreas anuales, y ese ritmo ha llevado a aumentar la capacidad instalada de las plantas de beneficio, que ya para 2007 se situaba en unas 1.040 toneladas de fruto por hora (Fedepalma, 2008). Así mismo se ha incrementado la oferta exportable de los aceites de palma y de palmiste, cuya colocación en nuevos mercados a nivel nacional bien podría contribuir a mejorar el ingreso del sector palmero colombiano.

En los contextos nacional e internacional y desde hace varios años, la oleoquímica se ha presentado como una opción importante para agregarle valor a la agroindustria palmera. Los oleoquímicos son aquellos productos provenientes de la transformación química de los aceites y las grasas, que se pueden utilizar como materia prima en bienes de consumo, y también como base para la producción de especialidades químicas. Su aplicación industrial depende de la distribución de carbonos en la molécula y del grupo funcional químico que distingue y confiere las diferentes propiedades; por tanto, son productos multifacéticos que tienen aplicación en varios nichos de mercado.

En la cadena de valor de la palma de aceite los oleoquímicos ocupan el tercer eslabón, anteceditos del agroindustrial y del procesamiento del aceite. El primero comprende la fase agrícola y una industria primaria que llega hasta la extracción de los aceites de palma y de palmiste, y la obtención de la torta de palmiste. En el segundo eslabón se refinan los aceites y se fabrican productos alimenticios diversos, como aceites líquidos comestibles, *shortening*, margarinas, grasas para frituras, grasas para pastelería, grasas para helados, *vanaspati*, jabones y mezclas para alimentos concentrados para animales. El tercer eslabón utiliza los aceites de palma y de palmiste para la fabricación de metil ésteres, ácidos grasos, alcoholes grasos, amidas y amidas grasas, y agentes de superficie

orgánicos no iónicos (surfactantes), que se emplean en industrias como las de combustibles, detergentes, cosméticos, plásticos, cauchos, espumas, pinturas, farmacéuticos, lubricantes, alimentos, papel y tintas, entre muchas otras.

La producción nacional de los aceites de palma y de palmiste en la actualidad se destina a atender las demandas del sector alimenticio, alimentos balanceados, del biodiésel, y otros mercados; no obstante, de persistir la tendencia actual, en 2020 más del 50% deberá dirigirse a los mercados internacionales porque se esperaría que ese año llegue a las 3,17 millones de toneladas en el primer caso, y a las 300.000 en el segundo (Corredor, 2008). O, debido a la abundante disponibilidad de materia prima, incentivaría el desarrollo de la industria oleoquímica en Colombia.

Con el propósito de informar a los palmicultores e industriales sobre las tecnologías e infraestructura requeridas para producir oleoquímicos a partir de los aceites de palma, y los últimos avances en la materia, se ha elaborado el presente boletín técnico, que esperamos se convierta en una guía de consulta permanente.

José Ignacio Sanz Scovino, *Ph.D.*
Director Ejecutivo de Cenipalma

Introducción

Hoy por hoy, el cultivo de la palma de aceite representa una alternativa agroindustrial de gran importancia para Colombia, que ocupa el quinto lugar entre los países que la producen. Entre 1994 y 2007 el área sembrada con la oleaginosa pasó de 125.856 a 316.402 hectáreas, incrementándose en cerca del 150%, en alrededor de 80 municipios del territorio nacional, y todavía tiene el potencial de extenderse en 3,5 millones de hectáreas cultivables.

La palma de aceite es la oleaginosa más productiva del mundo. De hecho, su rendimiento por hectárea supera entre seis y diez veces el de cualquier otro cultivo de su tipo. En Colombia es de 3,6 toneladas de aceite por hectárea por año, muy similar al de los países líderes (Malasia e Indonesia).

El mundo ha ido encontrando usos para los aceites vegetales¹, entre ellos su transformación en oleoquímicos, que consumieron 8 millones de toneladas en 2000 y en 2007 superaron las 23 millones, de las cuales 10 millones fueron de palma y 2,5 millones de palmiste (Gunstone, 2008).

La participación mundial de esta industria se distribuyó entre el Sudeste Asiático (27,8%), Oriente Medio (2,6%), la Unión Europea (34,3%), China (10,8%), India (2,6%) y Estados Unidos (21,7%)². En el Sudeste Asiático, particularmente en Malasia, la oleoquímica ha crecido con rapidez en los últimos siete años, y hoy compite con los productores tradicionales de Estados Unidos y Europa (Gunstone, 2008).

En Colombia, la producción de biodiésel es la única ruta de transformación química a gran escala que ofrece una nueva alternativa al aceite de palma como su principal materia prima. No sucede lo mismo con el aceite de palmiste, que está en mora de ser aprovechado en todo su potencial.

El aceite de palmiste está compuesto entre 46 y 51% por el ácido graso láurico (C12:0), y entre 14 y 16% por el ácido graso mirístico (C14:0). Sus características físicas y composición química lo asemejan al de coco, razón por

¹ En lo fundamental de algodón, coco, colza, girasol, maní, palma, palmiste, oliva y soya.

² Oriente Medio incluye los países de: Bahrein, Gaza Strip, Irán, Irak, Israel, Jordania, Kuwait, Líbano, Omán, Qatar, Arabia Saudita, Siria, Turquía, Emiratos Árabes Unidos, West Banks y Yemen. El Sureste de Asia los de: Brunei, Myanmar, Camboya, Indonesia, Laos, Malasia, Filipinas, Singapur, Tailandia y Vietnam.

la cual ambos se conocen comúnmente como *aceites láuricos*, cuyo grupo oleoquímico más representativo son los agentes de actividad superficial (surfactantes).

Alrededor del 20% de los surfactantes que se consumen en el mundo son de origen oleoquímico. Se espera que tal porcentaje aumente en el futuro, porque estos –obtenidos a partir de sustancias grasas–, seguramente sustituirán a los producidos por la vía sintética, entre otras razones por las siguientes:

- Gran disponibilidad de aceites vegetales, que permite suplir los requerimientos alimenticios de la población mundial y usar cierta parte de ellos en la elaboración de productos oleoquímicos
- Tendencia hacia la conservación del medio ambiente. Los surfactantes producidos por la ruta oleoquímica son más amigables con el medio ambiente que los surfactantes sintéticos
- Disminución de las reservas petroleras mundiales, materia prima de los surfactantes sintéticos
- Fluctuaciones marcadas de los precios de las materias primas disponibles (petróleo, grasas y aceites).

De manera que es de suma importancia diversificar el mercado nacional de aceite de palmiste, y justamente esta publicación tiene el propósito de contribuir a ello mediante la identificación de las tecnologías para producir oleoquímicos básicos a partir de aquel, lo cual servirá de referencia para futuros trabajos.

Esta exploración se realizó sobre los oleoquímicos primarios, que son la base para la formación de todos los productos existentes en el mercado; del mismo modo, se estudiaron los surfactantes aniónicos debido a su alta participación en el mercado, los cuales pueden ser los primeros compuestos en orden de importancia que se obtienen de los derivados oleoquímicos primarios. Se trata de ampliar el panorama sobre las posibilidades de uso de oleoquímicos primarios y secundarios a partir de los aceites y grasas, entre los cuales se encuentra el aceite de palmiste.

Además, en el CD que acompaña esta publicación se encuentra una base de datos de las patentes que soportan las tecnologías que se utilizan en el mundo, y un listado de algunas empresas productoras de oleoquímicos. También contiene los nombres de más de cien productos derivados de los aceites, algunos de los cuales se complementan con fichas técnicas que especifican sus propiedades y usos más comerciales. Esto permite darse una idea del potencial oleoquímico de la cadena del aceite de palmiste que tiene un mayor valor agregado.

Agradecimientos

A Fedepalma - Fondo de Fomento Palmero, por la financiación de los proyectos de investigación del subproyecto de oleoquímica.



Tecnologías de obtención de ácidos grasos

Los ácidos grasos son compuestos orgánicos que contienen el grupo carboxilo $-\text{COOH}-$, conformado por un grupo carbonilo y un grupo oxhidrilo; las interacciones de los dos últimos llevan a una reactividad química única (Fessenden, 1982). Sus propiedades son función de la longitud de la cadena y de la presencia de insaturaciones.

Los ácidos grasos derivados del aceite de palmiste pueden producirse por hidrólisis del aceite o de sus ésteres metílicos. La reacción puede realizarse con o sin catalizador, en procesos continuos o por lotes, y sus condiciones dependen de la materia prima. De manera industrial, los procesos continuos son los más usados, debido a que se alcanzan conversiones hasta del 99% con tiempos de residencia entre dos y tres horas; sin embargo, estos procesos solo son atractivos económicamente si se manejan a gran escala (capacidad de producción superior a 30 t/día) (Lurgi Corp, 2008; Kirk, 2007; Ullmann's, 2002).

Son productos de gran importancia, porque a partir de ellos se obtienen oleoquímicos derivados con aplicación en diferentes mercados, como preparaciones cosméticas, artículos de cuidado personal, fluidos para metalmecánica, vulcanizado de llantas y aditivos para la producción de plásticos, entre otros.

Química de formación

Hidrólisis de triglicéridos

Es una reacción en fase líquida en la que se presenta incompatibilidad entre fases, lo que implica un alto consumo de energía en agitación y calentamiento (Bailey, 1979). La reacción se presenta en la Figura 1.

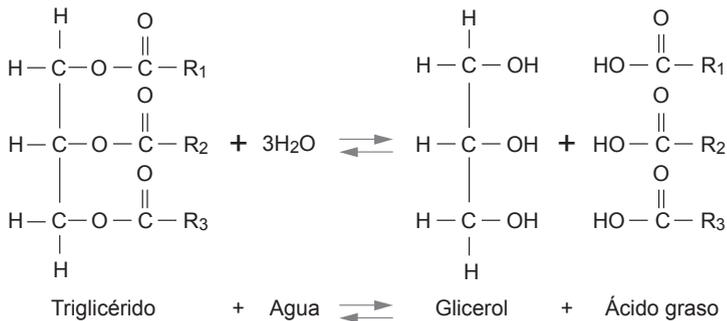


Figura 1. Reacción de hidrólisis de triglicéridos.



La reacción es de equilibrio y, por tanto, la conversión se incrementa cuando se usa exceso de agua y se retira el glicerol producido. La Figura 2 muestra que al disminuir la concentración del glicerol en la fase acuosa, el porcentaje de hidrólisis se incrementa hasta alcanzar valores cercanos al 100%.

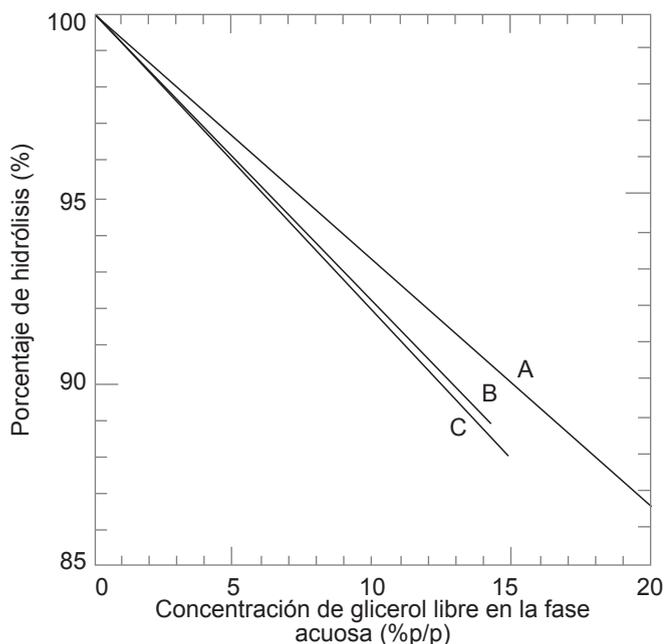


Figura 2. Porcentaje de hidrólisis en función de la concentración de glicerol en la fase acuosa. (Tomado de: Bailey, 1979).

- A) Hidrólisis Twitchell del aceite de palmiste.
- B) Hidrólisis autoclave de sebo comestible.
- C) Hidrólisis autoclave de aceite de coco (Tomado de: Bailey, 1979).

Los catalizadores principales son ácidos minerales y orgánicos, óxidos metálicos, jabones metálicos y enzimas. Los procesos sin catalizador requieren de temperaturas y presiones superiores a las de los procesos catalizados (O'Brien, 2003; Kirk, 2007; Ullmann's, 2002; Bailey, 1979).

Hidrólisis de ésteres metílicos

La Figura 3 muestra la reacción de hidrólisis de ésteres metílicos. Al igual que la hidrólisis de triglicéridos, ésta es reversible y heterogénea, pero tiene como ventaja que las condiciones de reacción son moderadas, es decir, las temperaturas y presiones son bajas si se les compara con las de aquella. Sin embargo, es necesario producir los ésteres metílicos, que se obtienen por metanólisis de aceites y grasas (Bailey's, 1996).

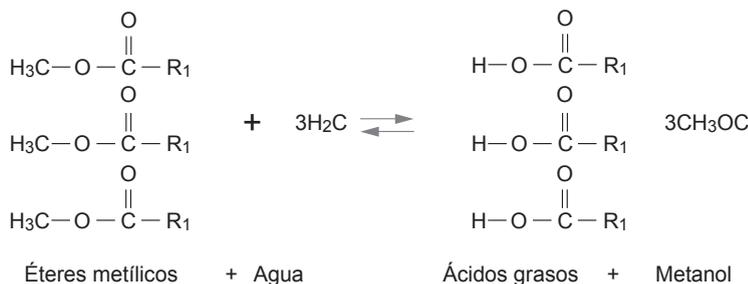


Figura 3. Reacción de hidrólisis de ésteres metílicos.

Tecnologías de producción

A continuación se describe el proceso más empleado por la industria para la producción de ácidos grasos.

Proceso Colgate-Emmery

Este es un proceso continuo y económicamente viable para la producción a gran escala, que no usa catalizador y en el que se alcanzan conversiones del 99%. Los tiempos de residencia son de alrededor de tres horas y las condiciones de operación típicas reportadas en diferentes fuentes bibliográficas, pero principalmente en patentes y en la documentación técnica de las empresas oferentes de tecnología son los siguientes (Lurgi Corp, 2008; Kirk, 2007; Ullmann's, 2002; Bailey's, 1996; Combs, 1985; Brown, 1949; Ittner, 1938; Ittner, 1949):

- Presión de operación: 50 a 60 bar
- Temperatura: 250 a 260° C

En estas condiciones, la reacción ocurre en una fase líquida casi homogénea y la presión de operación debe ser ligeramente superior a la presión de vapor del agua a la temperatura de reacción. A temperaturas entre 200 y 280° C se garantiza la solubilidad parcial entre el agua y el aceite, lo que promueve la reacción y evita la emulsificación. Por debajo de los 200° C la solubilidad y las conversiones son bajas, mientras que por encima de 280° C los aceites y las grasas se descomponen (Brown, 1949; Ittner, 1938; Ittner, 1949).

Este proceso también puede realizarse por lotes, de dos a cuatro horas, en tres etapas de reacción (Brown, 1949; Murphy, 1943; Schleker, 1943).

Como se mencionó en el aparte correspondiente a la hidrólisis de triglicéridos, ésta requiere agua en exceso para completar la reacción; en



esta tecnología el exceso es del 6 al 10% en peso con respecto al agua estequiométrica. Además, el exceso incrementa la solubilidad agua-aceite, minimizando los problemas en el reactor (Ittner,1938).

El reactor es una torre o columna de gran altura que garantiza un tiempo de residencia de tres horas. Está diseñado para maximizar la transferencia de calor mediante intercambiadores que reciclan la energía que contienen las corrientes de salida. Posee calentadores adicionales que suplen la energía necesaria para mantener la temperatura de reacción (Lurgi Corp, 2008; Ittner, 1938, 1949).

En la Figura 4 se muestra el esquema de una planta típica; consta de una torre de 25 metros de altura que opera a alta presión en contracorriente; la corriente de fondos, rica en glicerol, se lleva a un evaporador instantáneo en donde se obtienen principalmente vapor de agua y glicerina diluida (de 11 a 18%, según el tipo del triglicérido o aceite alimentado) (Kirk, 2007; Ullmann's, 2002; Combs, 1985; Ittner, 1938).

La corriente de cima, rica en ácidos grasos, se lleva a dos evaporadores en serie, en donde se retira el agua en exceso. Los ácidos grasos que salen del segundo evaporador se llaman ácidos grasos brutos (AGB) y están listos para una posterior destilación. En los últimos años muchas plantas sustituyeron una torre de gran tamaño por un batería de torres más pequeñas (Lurgi Corp, 2008; Bailey's, 1996; Combs, 1985).

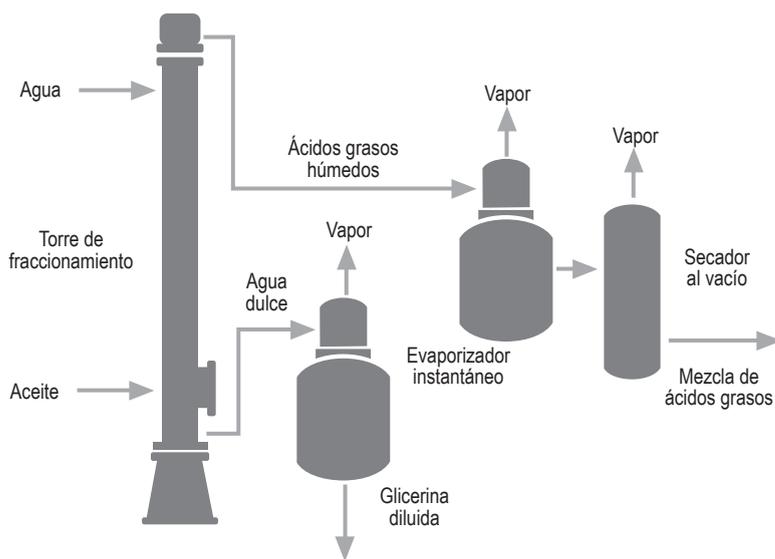


Figura 4. Diagrama simplificado proceso Colgate-Emery (Tomado de: Combs, 1985).

Para obtener fracciones de ácidos grasos más puros, la corriente de AGB se lleva a una planta de destilación especializada, en la que los ácidos grasos se separan de las grasas neutras y del material no saponificable. Estos últimos se caracterizan por tener un color oscuro, y un olor fuerte y desagradable, mientras que los ácidos grasos destilados (AGD) son de color amarillo, olor agradable y composición variable. Esta destilación es apropiada para ácidos de cadenas con un número de carbonos inferior a 18, entre los que se encuentran los provenientes del aceite de palmiste. Para ácidos con cadenas más largas deben usarse otros métodos, como la destilación molecular (Faessler, 2004, Kolmetz, 2004, Oharriz, 2004).

Una torre de destilación de ácidos grasos típica se compone de 20 a 25 platos, trabaja a alto vacío (1-100 mbar) y se caracteriza por su baja caída de presión. El vacío es necesario para disminuir las temperaturas de ebullición y aumentar las volatilidades relativas de los AGB (Faessler, 2004; Kolmetz, 2004; Potts, 1953).

A partir de la década del noventa se desarrollaron empaques estructurados más eficientes que los platos. Entre los más utilizados se encuentra el Mellapak-Plus M252.Y o M452 (Figura 5) (Brown, 1949; Ittner, 1938).

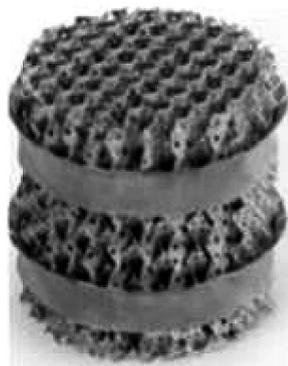


Figura 5. Imagen empaque MellapakPlus, Sulzer corp (Tomado de: Kolmetz, 2004).

Debido a las propiedades fisicoquímicas de los ácidos grasos, las características de su destilación son especiales. A continuación se mencionan las principales (Bailey's, 1996; Faessler, 2004; Oharriz, 2004; Potts, 1953):

- *Alimento:* los AGB deben deshidratarse y desairearse totalmente antes de entrar a la torre, porque el vapor, por su alto volumen específico a presiones bajas, genera problemas que dificultan la operación. El oxígeno del aire a las temperaturas de destilación reacciona directamente con los ácidos grasos y genera compuestos que afectan la calidad del producto, principalmente el color.
- *Temperatura y tiempo de calentamiento:* estas variables deben ser controladas, porque altas temperaturas o tiempos prolongados favorecen la formación de anhídridos. El diseño de la torre debe ser tal que su altura sea mínima y la temperatura de pared sea menor a 260° C, de manera que se eviten tiempos de residencia prolongados y la exposición a temperaturas que inducen al deterioro del producto.



- **Condensadores:** estas torres de destilación cuentan con supresores de niebla (lavadores o “demisters”), ya que los condensados de los AGD tienden a formar una neblina que puede llegar hasta el equipo de vacío y causar daños. La temperatura de estos condensados debe ser lo más baja posible para evitar que los AGD se oxiden cuando entren en contacto con el aire atmosférico.

El esquema de una planta típica de ácidos grasos se muestra en la Figura 6. Esta tiene la capacidad de purificar AGB que contengan una mezcla de tres ácidos grasos (A, B, C). En la figura aparecen una columna de secado y tres torres de destilación. Los AGB se secan antes de entrar a la primera torre de destilación. Por la cima de esta torre se obtiene el compuesto más volátil (A). La corriente de fondos contiene una mezcla rica en los ácidos grasos B y C, que alimentan a la segunda torre de destilación. La corriente de cima de la segunda torre es rica en el ácido graso B. Los fondos son ricos en el ácido graso C, que se destilan nuevamente para separar algunos compuestos de alto punto de ebullición.

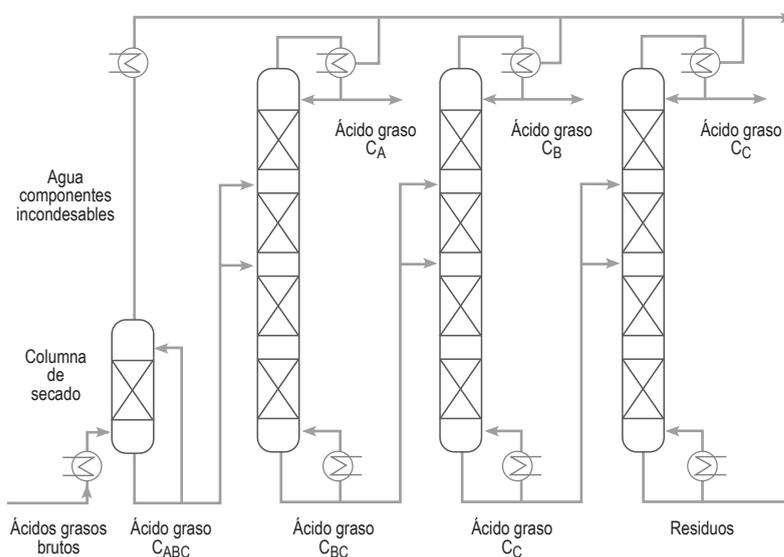


Figura 6. Esquema de la planta de destilación, Sulzer Corp. (Tomado de: Kolmetz, 2004).

Hidrólisis a media presión

Es un proceso por lotes recomendado para volúmenes de producción por debajo de 30 t/día. Dependiendo de la materia prima se requiere tratamiento previo del aceite con ácido sulfúrico y alrededor de tres etapas de reacción para lograr conversiones competitivas industrialmente. Los

equipos deben ser resistentes al ataque corrosivo de ácidos. La hidrólisis alcanza conversiones del 90-98%, a las siguientes condiciones de operación (Bailey's, 1996; Murphy, 1943):

- Presión de operación: 10 a 20 bar
- Temperatura: 150 a 180° C

Al trabajar temperaturas inferiores a 180° C la presión de operación debe ser entre 10 y 20 bar. Bajo estas condiciones es necesario el uso de catalizadores como los óxidos de zinc, calcio o magnesio, o jabones de estos metales. (Bailey, 1979; Bailey's, 1996; Brown, 1949).

En general, los reactores son tanques con sistemas de calefacción y agitación apropiados para las condiciones de reacción. Como se mencionó, se usa una serie de reactores interconectados por un sistema de bombeo, porque cada uno trabaja a presión diferente (Murphy, 1943; Schleuker, 1943).

Proceso Twitchell

Este método es poco utilizado en la actualidad de manera industrial, pero se menciona en este documento por ser el más antiguo y la base para el desarrollo de las tecnologías modernas (Murphy, 1943). El proceso Twitchell requiere menor control y automatización que los procesos anteriormente descritos; los equipos son económicos y la operación es sencilla, aunque es intensivo en uso de mano de obra. El aceite inicial debe ser relativamente puro para evitar el envenenamiento del catalizador. Si el aceite es crudo, debe someterse a ebullición con ácido sulfúrico. La cantidad de materias primas depende del aceite, pero por lo general se carga del 25 al 50% en peso de agua y del 0,75 al 1,25% en peso de catalizador, con respecto a la masa total de aceite. La mezcla se lleva a una condición de ebullición y el tiempo de reacción es de 36 a 48 horas (Bailey, 1979; Brown, 1949). Las condiciones de operación son:

- Presión de operación: 1 bar
- Temperatura: 100° C

El reactivo de Twitchell originalmente se preparaba sulfonando el producto de la reacción de un ácido graso con benceno o naftaleno, pero se sustituyó por compuestos similares como el ácido alquil bencen sulfónico (LAB) (O'Brien, 2003; Bailey, 1979).

Hidrólisis enzimática

La hidrólisis enzimática se usa industrialmente, aunque no logra las productividades del proceso Colgate-Emery. Las lipasas, que son el catalizador, son enzimas especializadas en romper los triglicéridos y



producir ácidos grasos y glicerol. Son producidas por microorganismos como el *Rhizomucor miehei*, *Aspergillus niger* y *Candida rugosa* (García, 2002).

La temperatura típica de reacción es de 45° C, y las enzimas son activas en presencia de iones de calcio o de magnesio, que se adicionan en forma de sales como sulfatos. Durante la reacción, la mezcla se debe mantener a pH 7 para evitar la inactivación enzimática. El tiempo típico de reacción es de 24 horas y las condiciones de operación son (Bailey's, 1996; Piazza, 1999; Hammond, 1992):

- Presión de operación: 1 bar
- Temperatura: 45° C

A diferencia de las otras tecnologías, la hidrólisis enzimática requiere muy poca energía para llevar a cabo la reacción, pero aun así no es la más empleada a nivel industrial, porque su tiempo de reacción es prolongado y el costo de la enzima puede ser alto. Estudios recientes demuestran que el aumento de la concentración de glicerol y la formación de emulsiones en el reactor inhiben la acción enzimática. A finales de los años ochenta se introdujo un solvente orgánico no tóxico que evita la inhibición y la emulsificación (Piazza, 1999; Hammond, 1992).

Hidrólisis de ésteres metílicos

Desarrollado por Procter & Gamble, este proceso puede realizarse por lotes o en continuo. De esta última manera, la reacción ocurre en una serie de reactores de tanque agitado (CSTR por su sigla en inglés). Al igual que en la hidrólisis de triglicéridos, la reacción es heterogénea puesto que los ésteres metílicos también son insolubles en agua a las condiciones de reacción. El tiempo de reacción es de dos a seis horas, y las condiciones de operación son (Lurgi Corp, 2008; Logan, 1980):

- Presión de operación: 0,9 a 4 bar
- Temperatura: 90 a 140° C

El catalizador empleado es ácido propiónico, aunque también se pueden usar otros ácidos como sulfúrico, clorhídrico, metano sulfónico y naftaleno sulfónico, entre otros. Este proceso requiere de un sistema de destilación para separar el metanol producido. La relación molar típica de alimentación éster metílico-catalizador-agua es 1:10:5, respectivamente (Logan, 1980).

Oferentes de tecnología de ácidos grasos

La Tabla 1 presenta un resumen de las empresas que ofrecen tecnologías para la producción de ácidos grasos, incluidas algunas manufactureras. Información más detallada se muestra en la base de datos del CD que acompaña esta publicación.

Tabla 1. Oferentes de tecnología de ácidos grasos

Empresa	País	Aplicación
Lurgi	Alemania	Tecnología
Desmet Ballestra	Italia	Tecnología
Crown Iron	Estados Unidos	Tecnología
Umbar	Argentina	Tecnología
CCI	India	Tecnología
CNBM	China	Tecnología
Binachi	Italia	Tecnología
C.M.Bernardini	Italia	Tecnología
Sunman	India	Tecnología
Pennwalt	Estados Unidos/India	Tecnología
Sulzer	Estados Unidos/Suiza	Tecnología
Ginazza	Italia	Tecnología
Berg-Schmidt	Alemania	Manufacturera
Nat Oleo	Malasia	Manufacturera
Kicgroup	Estados Unidos	Manufacturera
Oleon	Bélgica	Manufacturera
Materia	Argentina	Manufacturera
Raj	India	Manufacturera
Cocochem	Filipinas	Manufacturera
VVF	India	Manufacturera
Twin Rivers	Estados Unidos	Manufacturera
Glycerine	Rusia	Manufacturera
Kao	Japón	Manufacturera
Sasol	Estados Unidos	Manufacturera
Uniqema	Global	Manufacturera
Cognis	Global	Manufacturera
Stepan	Global/Estados Unidos	Manufacturera
Procter&Gamble	Global/Estados Unidos	Manufacturera



Tecnologías de obtención de ésteres metílicos

Los ésteres metílicos del aceite de palmiste se producen por metanólisis del aceite o por esterificación de sus ácidos grasos. Son compuestos de menor punto ebullición que los ácidos grasos y obtenerlos requiere temperaturas y presiones bajas o medias, lo cual ha hecho que compitan con los ácidos grasos como materia prima para la producción de otros oleoquímicos como alcoholes grasos, jabones metálicos, aminas y amidas grasas (Bailey, 1979; Gunstone, 2001).

Entre los usos oleoquímicos se encuentran: solventes para pinturas, cosméticos, lubricante de plásticos, agente de impregnación para el caucho y como materia prima de surfactantes, entre otros (Kao Chemicals, 2008).

Química de formación

Metanólisis de aceites y grasas

La metanólisis de un triglicérido (Figura 7) es una reacción de equilibrio en fase líquida, que se realiza a presión atmosférica y a una temperatura cercana a la de ebullición de metanol, para lo que se emplean principalmente catalizadores alcalinos solubles en alcohol, como metóxidos e hidróxidos de sodio y potasio. El equilibrio termodinámico se alcanza luego de una hora de reacción (Freedman, 1984; Di Serio, 2006).

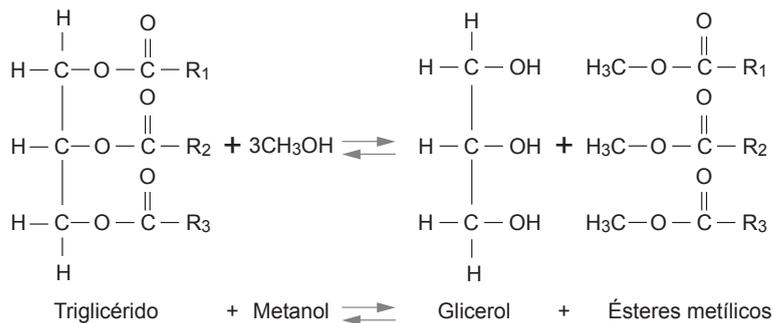


Figura 7. Reacción de metanólisis de un triglicérido.

Los siguientes factores influyen sobre la conversión:

- Contenido de humedad en el aceite y en el metanol
- Contenido de ácidos grasos libres en el aceite
- Presencia de glicerol durante la reacción en la fase en donde ésta ocurre
- Temperatura de la reacción
- Exceso de metanol
- Tipo y porcentaje de catalizador
- Régimen de flujo.



Mientras el exceso de metanol y el incremento en el porcentaje de catalizador influyen positivamente sobre la conversión, la presencia de glicerol en la fase donde ocurre la reacción lo hace negativamente. Los ácidos grasos libres reaccionan con el catalizador alcalino soluble formando jabones, que por sus características como agentes de actividad superficial forman emulsiones y geles, que además de limitar la reacción por la presencia de glicerol, dificultan las operaciones de separación y purificación, y reducen la actividad catalítica. La velocidad de reacción se ve favorecida por la temperatura y limitada por la baja miscibilidad de las materias primas; es por esto por lo que la reacción se realiza a temperaturas cercanas al punto de ebullición del metanol y en regímenes de flujo con Reynolds mayores a 10.000, tanto en tanques agitados como en reactores tubulares (Bailey's, 1996; Freedman, 1984; Di Serio, 2006; Ojeda, 2007).

En artículos que reportan los resultados de investigaciones se mencionan otros catalizadores, como ácidos homogéneos y heterogéneos, básicos heterogéneos y enzimas, y procesos sin catalizador en condiciones supercríticas para el metanol (Freedman, 1984; Di Serio, 2006; Pinnarat, 2008). La catálisis ácida es preferida cuando la materia prima tiene un alto contenido de ácidos grasos, como pretratamiento para esterificar dichos ácidos. Entre los catalizadores ácidos están los ácidos sulfúrico, clorhídrico y fosfórico entre otros (Bailey, 1979; Pinnarat, 2008 Ojeda, 2007). De otra parte, la catálisis básica heterogénea es una alternativa en desarrollo, puesto que produce buenos resultados, como por ejemplo tiempos de reacción similares a los de la catálisis alcalina homogénea y procesos de separación sencillos. Sus principales desventajas están en la desactivación del catalizador y su mayor costo (Di Serio, 2006). Los catalizadores heterogéneos empleados son óxidos básicos, como hidrocalcitas, MgO(I), MgO(II) y CaO(I), entre otros (Biocombustibles Colombia, 2007). Finalmente la catálisis enzimática brinda facilidades en la purificación y pocas reacciones colaterales, pero los tiempos de reacción son tan altos que, por ahora, es poco probable su implementación industrial (Freedman, 1984).

Como se mencionó, es posible realizar la metanólisis sin catalizador únicamente en condiciones supercríticas para el metanol (superiores a 240° C y 79 bar). En estas condiciones, el tiempo de reacción es inferior a 10 minutos, pero los equipos son de alto costo, exigen mayor grado de automatización y la implementación de sistemas de seguridad, debido a las altas presiones y temperaturas (Ojeda, 2007; Pinnarat, 2008).



Esterificación directa de ácidos grasos

Es una reacción de equilibrio en fase líquida heterogénea, en la que se hace reaccionar un exceso de metanol con los ácidos grasos del aceite de palmiste en presencia de un catalizador ácido (Figura 8). El agua debe retirarse del reactor para favorecer la conversión (Bailey's, 1996).

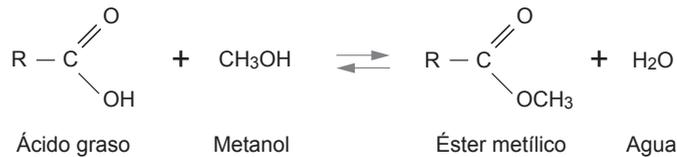


Figura 8. Reacción de esterificación de ácidos grasos.

Típicamente, la reacción se realiza entre 70 y 120° C a presiones cercanas a la atmosférica y entre media hora y dos horas (Kurzin, 2007). Los catalizadores empleados pueden ser homogéneos o heterogéneos. Entre los primeros están el ácido sulfúrico, el p-toluensulfónico y el metanosulfónico, y entre los segundos, los ácidos de Lewis como el ZnCl₂(II), y las resinas de intercambio iónico como la (Kurzin, 2007, Chongkhong, 2007).

Tecnologías de producción

A continuación se describe la base de la tecnología para la producción de ésteres metílicos y se mencionan los procesos desarrollados por algunas de las principales empresas oferentes de tecnología.

Metanólisis en continuo

Este proceso normalmente se realiza en reactores de tanque agitado operando en forma continua o por lotes, con un volumen que permite los tiempos de residencia requeridos para conversiones mayores al 98%. Para que la reacción ocurra, es necesario dispersar las fases reaccionantes, lo que implica régimen turbulento en el reactor. La reacción también puede llevarse a cabo en un reactor tubular (PFR por sus iniciales en inglés), el cual se comporta como una serie de reactores CSTR, generando buenas condiciones de mezclado (García, 2006; Gerspen, 2004; Perry, 2006; Khalil, 2006). En reactores tipo "slurry" se utiliza catálisis heterogénea. Según el reactor seleccionado, las condiciones de operación serán distintas, pero en general están alrededor de:

- Presión: 1 a 10 bar
- Temperatura: 45 a 180° C

La Figura 9 representa el esquema simplificado del proceso de producción de ésteres metílicos, que se compone de una etapa global de reacción, seguida por la separación y el fraccionamiento. Según la tecnología, la reacción se realiza entre una y cuatro etapas durante las que es posible obtener conversiones del 95 al 99%. En la separación, las etapas más comunes son: filtración, decantación, neutralización, lavado o adsorción, y destilación, según la materia prima, el tipo de reactor y el catalizador empleado, después de las cuales se obtiene la mezcla de ésteres metílicos limpios. El fraccionamiento de ésteres metílicos, al igual que el de los ácidos grasos, es una destilación de múltiples etapas que permite obtener las fracciones puras de aquellos.

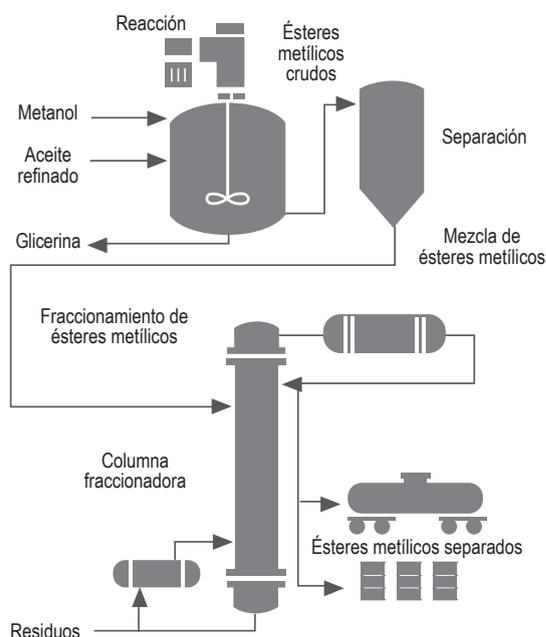


Figura 9. Diagrama simplificado del proceso continuo de ésteres metílicos (Tomado de: Combs, 1985).

A continuación se describen algunos de los procesos disponibles en el mercado, haciendo énfasis en los procesos oleoquímicos y no en los de producción de biodiésel.

Proceso Desmet Ballestra

Es un proceso continuo, en el que la materia prima puede ser aceite refinado, crudo o hasta de fritura usado (UFO por sus iniciales en inglés). Para este último, la tecnología Desmet Ballestra utiliza una etapa de

esterificación previa catalizada con ácido sulfúrico al 96%. El aceite crudo se trata con hidróxido de sodio y ácido fosfórico para acondicionarlo a la etapa de reacción. Antes de entrar a los reactores, la materia prima se seca para eliminar el agua que perjudica la reacción. La metanólisis se desarrolla en tres reactores CSTR con un tiempo de residencia total de dos horas; el catalizador es metóxido de sodio y se alcanzan conversiones del 99,8%. El metanol debe ser anhídrido, y provenir de una mezcla de metanol fresco y recirculado; este último se obtiene de una torre de destilación en la que se recupera el metanol en exceso usado en la reacción. Las condiciones de operación son (Desmet Ballestra, 2004):

- Presión: 1-1.5 bar
- Temperatura: 60° C.

Los reactores de Desmet Ballestra están diseñados para realizar la mayor parte de la reacción en la fase rica en éster, ya que así disminuyen la emulsificación y los tiempos de residencia, y para retirar continuamente la fase rica en glicerol de cada reactor (Desmet Ballestra, 2004).

Después de la etapa de reacción, las fases ricas en éster y glicerol se purifican. El catalizador se retira mediante neutralización con una solución acuosa de ácido cítrico; la fase neutralizada y rica en ésteres se destila, con lo que se obtienen el metanol y los ésteres. Estos últimos se destilan una vez más para conseguir la pureza deseada, mientras que el metanol obtenido de las dos evaporaciones se destila y recircula. De otra parte, el metanol presente en la fase del glicerol se neutraliza con ácido clorhídrico, también se destila y se recircula. La glicerina se concentra hasta el 88% por destilación al vacío, en donde los fondos son jabones formados en la reacción (Desmet Ballestra, 2004).

Proceso Crown Iron

Es un proceso continuo durante el cual el aceite de palmiste se refina antes de ingresar a la etapa de reacción. El aceite, el metanol y el catalizador se mezclan en una corriente que se lleva a la temperatura de reacción en un intercambiador de calor. La metanólisis se realiza en dos reactores de tanque agitado, entre los cuales hay un decantador para separar la glicerina producida. Después de la primera decantación, se adiciona nuevo catalizador y metanol para favorecer la segunda etapa de reacción. El catalizador es metóxido de sodio y las condiciones de operación son (Crown Iron Works Company, 2006):

- Presión: 1 bar
- Temperatura: 60° C

El proceso de separación de los ésteres metílicos inicia en un segundo decantador. La corriente rica en ésteres proveniente del decantador se neutraliza con ácidos diluidos en un mezclador para completar la neutralización, y a continuación se alimenta a otro decantador para remover la fase acuosa. La fase rica en ésteres se lleva a una torre en donde, por arrastre con vapor a 140° C, se retira el metanol con un porcentaje de humedad considerable, lo que implica destilarlo para utilizarlo de nuevo en la etapa de reacción (Crown Iron Works Company, 2006; Danzer, 2007).

Por último, la compañía Crown Iron desarrolló un proceso de filtración en frío para retirar las impurezas que puedan contener los ésteres metílicos. La corriente proveniente de la torre despojadora de metanol se lleva a dos intercambiadores de calor en serie para reducir la temperatura hasta 22° C (aunque se puede trabajar entre 18 y 27° C.) Esta corriente se pasa a un tanque enchaquetado, en el que se precipitan las primeras impurezas. Luego, la corriente rica en éster se bombea a un filtro especial para eliminar todas las impurezas, así los ésteres metílicos quedan puros y listos para su fraccionamiento (Danzer, 2007).

Proceso Lurgi

Es un proceso continuo en el que el aceite debe desgomarse y desacidificarse; el aceite y el metanol se llevan a dos etapas de reacción en presencia de metóxido de sodio como catalizador. Al igual que en el Desmet Ballestra, los reactores son CSTR en donde simultáneamente se llevan a cabo la reacción y la separación de fases. La reacción se realiza en la fase del éster y las condiciones de operación son (Bailey's, 1996; Lurgi Corp, 2008):

- Presión: 1 bar
- Temperatura: 60° C.

Las materias primas y el catalizador se alimentan a los dos reactores (Figura 10). Del reactor 1 salen la corriente rica en glicerina que se lleva a la torre de recuperación de metanol, y la corriente rica en ésteres que ingresa al reactor 2. En éste, la conversión alcanza el 99% y se obtienen las corrientes ricas en éster y glicerol; esta última se recircula al reactor 1 para favorecer la reacción global mediante el exceso de metanol y la extracción de glicerol.

A diferencia de las otras tecnologías, la neutralización y el lavado de la mezcla de ésteres metílicos (que salen del reactor 2) se llevan a cabo en una columna de extracción. Este lavado se hace con ácido clorhídrico al 37%, hidróxido de sodio al 50% y agua; los fondos de la columna de



lavado compuestos principalmente por agua, metanol y sales se mezclan con la corriente pesada del reactor 1 y se llevan a la columna de recuperación de metanol, en donde por la cima se obtiene metanol, y por los fondos agua, sales y glicerina. La corriente rica en glicerina ingresa a un evaporador en donde se separa la glicerina cruda del agua, que se recircula a la columna de lavado. La glicerina cruda obtenida en este proceso debe tratarse químicamente porque contiene residuos de sales y catalizador neutralizado (Lurgi Corp, 2008).

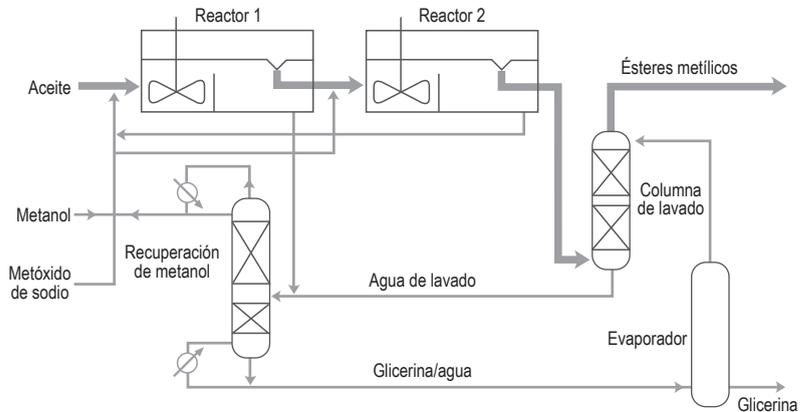


Figura 10. Esquema proceso Lurgi, metanolisis de aceites (Tomado de: Lurgi Corp, 2008).

La información técnica aproximada de una planta con la tecnología Lurgi para la producción de una tonelada de ésteres metílicos es (Tomado de: Lurgi Corp, 2008):

- Aceite refinado (coco): 1.000 kg
- Metanol: 96 kg
- Ésteres metílicos: 1.000 kg
- Glicerina cruda: 125 kg
- Catalizador: 5 kg
- Ácido clorhídrico 37%: 10 kg
- Soda cáustica 50%: 1,5 kg
- Agua de proceso: 200 kg

Proceso Henkel

Es un proceso continuo que difiere bastante de los procesos descritos, debido a que opera a alta presión y temperatura, y su etapa de refinación es más sencilla. La materia prima puede ser aceite crudo, porque en el reactor se pueden llevar a cabo la esterificación y la metanólisis, debido al catalizador y a las condiciones de operación empleadas. Utiliza un reactor tubular en el que el catalizador, el aceite y el metanol se mezclan y se precalientan antes de entrar. Las condiciones de operación son (Bailey's, 1996):

- Presión: 90 bar
- Temperatura: 240° C

Como se muestra en la Figura 11, la corriente que sale del reactor se lleva a un evaporador instantáneo en el que se separa el metanol de los ésteres y el glicerol, en una torre de destilación. La corriente líquida que sale del evaporador ingresa a un decantador que separa el glicerol de la mezcla de ésteres metílicos. Por último los ésteres se purifican por destilación.

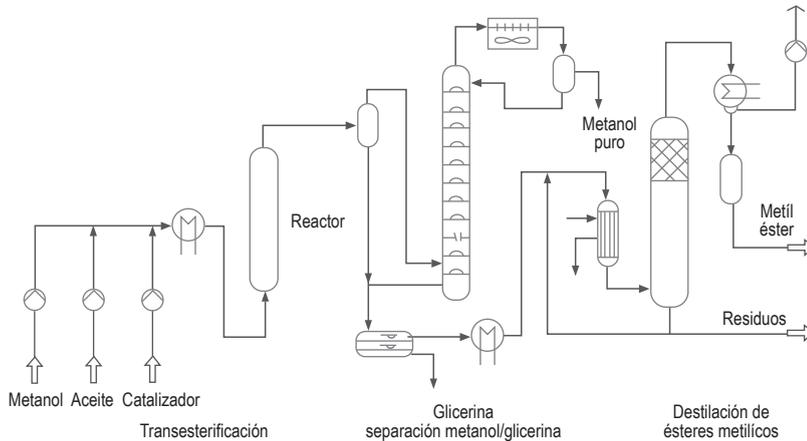


Figura 11. Esquema proceso Henkel, metanólisis de aceite (Tomado de: Bailey's, 1996).

Oferentes de tecnología de ésteres metílicos

La Tabla 2 presenta un resumen de las empresas que ofrecen tecnologías para la producción de ésteres metílicos, incluidas algunas manufactureras. Información más detallada se halla en la base de datos del CD que acompaña este documento.

Tabla 2. Oferentes de tecnología de ésteres metílicos

Empresa	País	Aplicación
Lurgi	Alemania	Tecnología
Desmet Ballestra	Italia	Tecnología
Crow Iron	Estados Unidos	Tecnología
Chemtex	Italia	Tecnología
C.M.Bernardini	Italia	Tecnología
Berg-Schmidt	Alemania	Manufacturera
Nat Oleo	Malasia	Manufacturera
Lamberlini	Italia	Manufacturera

Tecnologías de obtención de alcoholes grasos

Los alcoholes grasos son alcoholes alifáticos con longitud de cadena entre 6 y 22 carbonos. Por lo general estas cadenas son lineales y pueden ser saturadas o insaturadas. Los alcoholes que se producen a partir de aceites y grasas son primarios (Ullmann's, 2002), y se obtienen por hidrogenación de triglicéridos, ácidos grasos o ésteres metílicos. Por el hecho de trabajar con hidrógeno se requieren equipos automatizados y sistemas de control que garanticen una operación segura a altas presiones y temperaturas (Frey, 1942).

Los alcoholes grasos inicialmente fueron la base para la fabricación de surfactantes, en especial de los detergentes, debido a sus excelentes propiedades de lavado y su alta biodegradabilidad. A partir de ellos pueden obtenerse surfactantes como lauril sulfato de amonio, lauril sulfato de sodio y alcohol laurílico etoxilado, entre otros (Gunstone, 2004).

Química de formación

La primera ruta de reacción utilizada de manera industrial fue la reducción de ésteres con sodio metálico. A partir de 1930 –gracias a la hidrogenación catalítica– se estableció como ruta principal de reacción la hidrogenación de ésteres metílicos, que tiene aplicación comercial y es competitiva industrialmente con la hidrogenación de ácidos grasos, aunque esta última implica una etapa previa de esterificación (Frey, 1942; Meza, 2004). A comienzos del siglo XX se desarrolló la hidrogenación directa de triglicéridos (Singleton, 1945). En esta sección se estudia la hidrogenación de ésteres metílicos y se mencionan las otras químicas de formación.

Hidrogenación de ésteres metílicos

Es una reacción reversible en fase líquida o vapor que emplea catalizadores heterogéneos con relaciones molares típicas hidrógeno-éster 1:20. La reacción se presenta en la Figura 12 (Bailey's, 1996; Ullmann's, 2002; Sad, 2007):

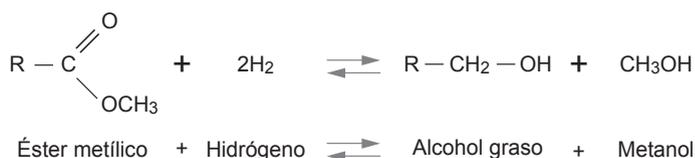


Figura 12. Hidrogenación de ésteres metílicos.

El mecanismo de hidrogenación es complejo y depende del tipo de catalizador. La Figura 13 presenta las diferentes reacciones que pueden ocurrir durante la hidrogenación de oleato de metilo. Se observan tres reacciones reversibles de hidrogenación para formar alcoholes grasos y una reversible de transesterificación. La reacción de hidrogenación del doble enlace puede limitarse con el uso de catalizadores selectivos y condiciones de operación que favorezcan la reducción del grupo carbonilo (Sad, 2007; Rieke, 1997).

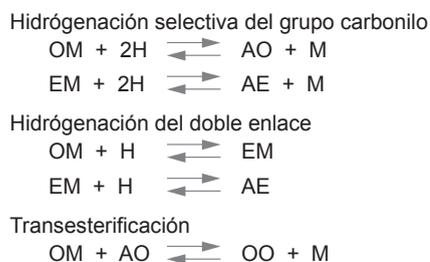


Figura 13. Esquema Pouilloux. Hidrogenación de ésteres metílicos. (OM) oleato de metilo. (AO) alcohol oleílico. (EM) esterearato de metilo. (AE) alcohol estearílico, (OO) oleato de oleílo y (M) metanol (Tomado de: Sad, 2007).

La comprensión y el estudio de estos mecanismos de reacción son muy importantes en el diseño de procesos y equipos, porque permiten entender el comportamiento de la reacción y conocer lo que sucede en el reactor.

Como se ve en la Figura 13, se presentan reacciones paralelas, y por ello la selectividad a alcohol graso no es del 100%. Tanto la selectividad como la conversión son funciones del catalizador, del régimen de flujo, de la temperatura y de la presión, entre otros. Esto se debe a que en la catálisis heterogénea la interacción reactantes-catalizador se ve totalmente afectada por los fenómenos de transferencia de masa, calor y *momentum*,



Como se mencionó anteriormente, esta ruta de reacción se desarrolló hace poco y la principal problemática que presenta es la descomposición que puede sufrir el glicerol debido a las altas temperaturas, lo que lo hace el método menos empleado industrialmente (Kreutzer, 1984).

Tecnologías de producción

A continuación se describen algunas tecnologías comerciales para la obtención de alcoholes grasos.

Obtención a partir de ésteres metílicos por el proceso Lurgi

Es un proceso continuo en el que las materias primas pueden ser ésteres metílicos del aceite de palmiste fraccionado o destilado. La reacción se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo, con un catalizador compuesto por cobre y cromo. Los reactores operan a alta presión y temperatura, y requieren constante control pues pueden sufrir de taponamientos, ruptura del lecho, desestabilización térmica, envenenamiento del catalizador y fugas, entre otros problemas que conducen a daños graves que imposibilitan la operación. Las condiciones de operación son (Bailey's, 1996; Lurgi Corp, 2008):

- Presión: 250 a 300 bar
- Temperatura: 210° C

La Figura 16 muestra el esquema simplificado de la producción de alcoholes grasos por esta tecnología. Las materias primas se comprimen y calientan hasta la temperatura de reacción e ingresan por la parte superior del reactor. La estructura del lecho catalítico obliga a que el fluido descienda en forma de gotas, lo que favorece la transferencia de masa. La corriente que sale del reactor pasa por un intercambiador en donde precalienta el hidrógeno recirculado y aumenta así la eficiencia térmica del proceso. Después del intercambiador, la corriente se lleva a un evaporador instantáneo para separar los alcoholes grasos y el metanol del hidrógeno, que sale por la parte superior del equipo. Es importante tomar en cuenta que debido a la volatilidad del metanol, una fracción suya se arrastra con el hidrógeno, por lo que la corriente de recirculación se enfría y se lleva a un condensador parcial en donde se recupera el metanol. Por último el metanol recuperado en el condensador parcial se mezcla con la corriente de alcoholes grasos proveniente del evaporador, para que en un despojador se separe el metanol de los alcoholes grasos mediante arrastre por vapor. Este metanol, por lo general, se usa en otros procesos oleoquímicos, como en la metanólisis de aceites y grasas (Lurgi Corp, 2008).



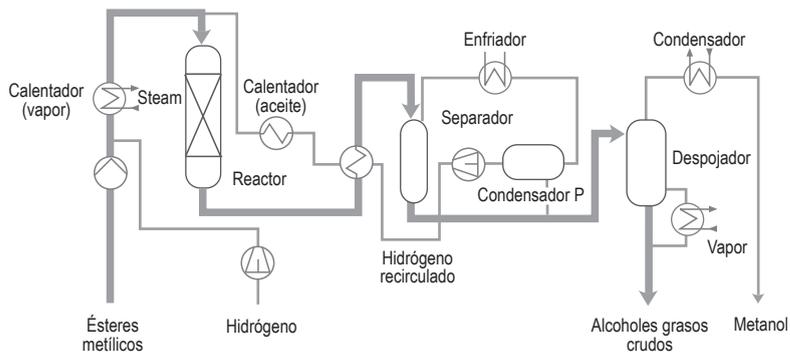


Figura 16. Esquema simplificado proceso Lurgi vía ésteres metílicos (Tomado de: Lurgi Corp, 2008).

Los alcoholes grasos que salen de la torre de despojamiento se almacenan o se llevan a la planta de destilación fraccionada, según las especificaciones del producto. Los siguientes son los requerimientos para la producción de una tonelada de alcoholes grasos (Lurgi Corp, 2008):

- Hidrógeno 99,9% (stp): 230-300 m³
- Agua de enfriamiento ($\Delta T=10^{\circ} C$): 22 m³
- Vapor (15 bar): 170 kg
- Vapor (4 bar): 240 kg
- Nitrógeno (stp): 4 m³
- Energía eléctrica: 93 kWh
- Gas de combustión: 500 MJ

Obtención a partir de ácidos grasos por el proceso Lurgi

Conocido como el proceso “Éster cera”, es un procedimiento continuo en el que las materias primas son ácidos grasos destilados o fraccionados. Si se emplean estos últimos, se puede obtener un alcohol graso específico sin requerir la destilación fraccionada del producto. Como se mencionó en la química de formación, la hidrogenación directa de ácidos grasos genera problemas en el reactor que dificultan su operación (Bailey’s, 1996; Gunstone, 2001); frente a esto, la empresa Lurgi eliminó la hidrogenación directa de ácidos grasos.

El proceso tiene dos etapas de reacción: en la primera se realiza la esterificación, en la que los ácidos grasos reaccionan con una fracción de alcoholes grasos que provienen de la etapa final del proceso formando un éster similar a los que componen las ceras naturales. En la segunda, el éster se mezcla con hidrógeno y se lleva a otro reactor para formar los alcoholes grasos. Las dos reacciones que ocurren en el proceso se muestran en la Figura 17 y las condiciones de operación son (Bailey’s, 1996):

- Presión: 300 bar
- Temperatura: 280° C

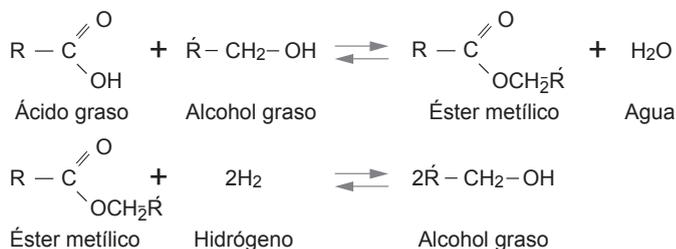


Figura 17. Reacciones involucradas en el proceso Lurgi a partir de ácidos grasos.

La Figura 18 muestra un diagrama simplificado del proceso. Los ácidos grasos se calientan hasta la temperatura de esterificación y se llevan al reactor 1, que opera a presión atmosférica. Para que la esterificación ocurra rápido y sin catalizador, el volumen de recirculación es tan grande que el volumen de alimentación de alcohol es 250 veces mayor que el del ácido alimentado (Bailey's, 1996). El agua generada en la esterificación se retira, y la corriente de productos rica en alcoholes grasos y éster se comprime y se mezcla con hidrógeno antes de ingresar al reactor 2, en donde ocurre la hidrogenación. Este reactor es muy similar al de la Figura 16, y el producto es una corriente rica en alcoholes grasos que se enfrían y se evaporan instantáneamente recuperando el hidrógeno en exceso, que se recircula. Finalmente, los fondos obtenidos en el evaporador se destilan para obtener los alcoholes grasos. Como se mencionó, de esta corriente de productos se recircula una fracción de alcoholes grasos al reactor 1 para realizar la esterificación (Bailey's, 1996; Lurgi Corp, 2008).

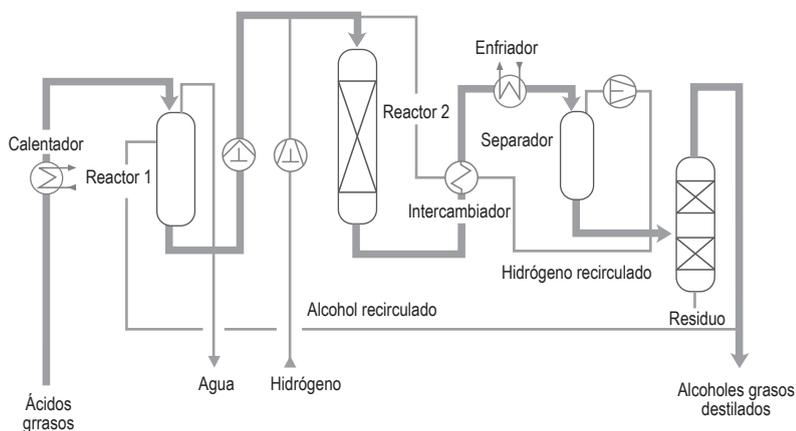


Figura 18. Diagrama simplificado del proceso Lurgi para la producción de alcoholes grasos (Tomado de: Lurgi Corp, 2008).

Proceso Davy

Es un proceso continuo que a diferencia de las otras tecnologías opera a presiones más bajas, porque la reacción se realiza en la fase vapor. La materia prima son ácidos grasos destilados o fraccionados, que se esterifican con metanol para producir ésteres metílicos, que a su vez se hidrogenan produciendo los alcoholes grasos. Las condiciones de operación son (Wilmott, 1992; Davy, 2006):

- Presión: 40.7 bar
- Temperatura: 214° C

La tecnología Davy produce los ésteres metílicos por transesterificación del aceite o esterificación de ácidos grasos con metanol en exceso, en una columna de destilación reactiva y en presencia de un catalizador ácido heterogéneo; se realiza a 110° C y entre 5 y 7 bar (Castañeda, 2004). El catalizador es una resina de intercambio iónico conocida en el mercado como Amberlyst 13, y como consecuencia del tipo de catalizador y de la separación simultánea con la reacción de la glicerina, los ésteres metílicos salen de la columna limpios y listos para ingresar al reactor de hidrogenación. Esta corriente sale por los fondos de la columna reactiva y se lleva a otra columna empacada, en donde los ésteres metílicos ingresan por la cima y descienden por un lecho. Por su conducto pasa hidrógeno a 205° C y 41 bar que vaporiza los ésteres metílicos. Esta corriente sale por la cima de la columna y se mezcla con hidrógeno caliente, que por lo general está a 5° C por encima del punto de rocío de la mezcla ésteres/hidrógeno e ingresa al reactor de hidrogenación, que al igual que en las otras tecnologías se compone de una columna empacada de catalizador, y una mezcla de cobre y óxido de zinc en proporciones de 35 y 65% en peso, respectivamente. La corriente que sale del reactor se enfría y se lleva a un vaporizador instantáneo, en donde por fondos se obtienen los alcoholes grasos y por la cima hidrógeno y residuos como gases inertes y trazas de metanol. La corriente de cima se purga y se lleva a un condensador parcial para recuperar el metanol, mientras que el hidrógeno gaseoso se recircula al proceso. Los alcoholes grasos obtenidos se purifican mediante destilación (Wilmott, 1992).

Proceso por suspensión

Es un proceso continuo que utiliza como materia prima ésteres metílicos. A diferencia de las otras tecnologías, el reactor es tipo “slurry” en el que los ésteres y el catalizador se mezclan formando una corriente “slurry” o de lodos. El problema de esta tecnología es que se pierde catalizador que debe reponerse, lo que genera costos adicionales. Las condiciones de operación son (Bailey’s, 1996):

- Presión: 200 a 300 bar
- Temperatura: 300° C

Como se muestra en la Figura 19, las materias primas se acondicionan por separado y el catalizador se fluidiza en una corriente aparte. Las tres corrientes entran al reactor por la sección inferior, el catalizador es el 2% en masa y el hidrógeno proporciona la agitación necesaria. Al igual que en las tecnologías descritas anteriormente, el hidrógeno que ingresa al reactor se precalienta en un intercambiador con la corriente de productos que sale del reactor. Esta corriente se conduce a dos evaporadores instantáneos en serie, en donde se recupera el hidrógeno en exceso. Los fondos de los separadores, ricos en alcoholes grasos y metanol, se llevan a un evaporador para separar el metanol. Los alcoholes grasos se filtran para recuperar el catalizador, el cual se recircula al proceso. Una vez filtrados, los alcoholes están listos para la destilación final (Bailey's, 1996).

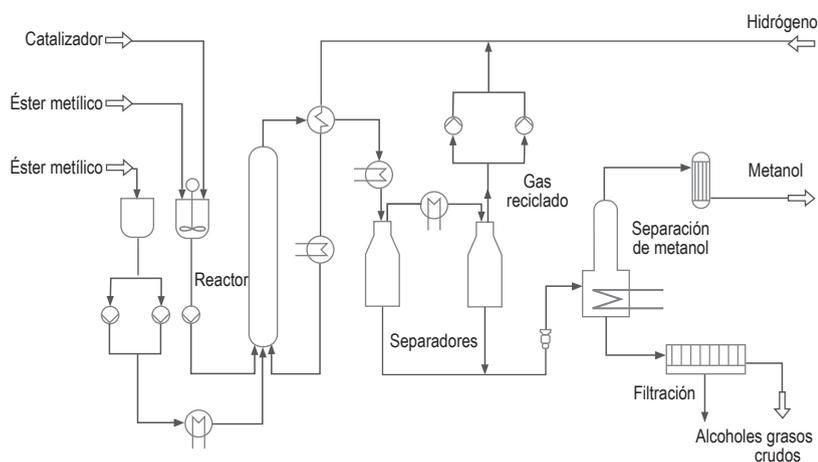


Figura 19. Esquema proceso de suspensión (Tomado de: Bailey's, 1996).

Es importante mencionar que no se encontró una tecnología específica para la producción de alcoholes grasos por hidrogenación directa de triglicéridos. En la búsqueda en patentes y artículos, entre otros, en lo que se hace énfasis es en la preparación del catalizador que se usa en esta reacción (Singleton, 1945; Sakamoto, 2006).

Oferentes de tecnología de alcoholes grasos

La Tabla 3 presenta un resumen de las empresas que ofrecen tecnologías para la producción de alcoholes grasos, inclusive de algunas manufactureras. Información más detallada se incluye en la base de datos del CD que acompaña este documento.

Tabla 3. Oferentes de tecnología de alcoholes grasos

Empresa	País	Aplicación
Lurgi	Alemania	Tecnología
Desmet Ballestra	Italia	Tecnología
Davy	Inglaterra	Tecnología
Unhe	India	Tecnología
Rebis	Global	Tecnología
Berg-Schmidt	Alemania	Manufacturera
VVF	India	Manufacturera
Kao	Japón	Manufacturera

Tecnologías de producción de aminas y amidas grasas

Las aminas y amidas grasas son compuestos nitrogenados de cadena lineal entre 8 y 22 carbonos. Las amidas se diferencian de las aminas por tener el grupo oxhidrilo proveniente de los ácidos grasos (Kirk, 2007).

Las aminas grasas se producen a partir de los ácidos grasos que reaccionan fácilmente con amoníaco para formar nitrilos de cadena larga que se hidrogenan para obtenerlas. Pueden ser primarias, secundarias o terciarias; las últimas se pueden producir a partir de alcoholes grasos (Ullmann's, 2002).

Las amidas grasas también pueden ser primarias, secundarias o terciarias. Las primeras se producen por amonólisis de ácidos grasos o ésteres metílicos, mientras que las secundarias y terciarias –conocidas también como alquilolamidas–, se obtienen industrialmente a partir de alcanolaminas de cadena corta y de origen petroquímico (Ullmann's, 2002; Potts, 1951; Rodríguez, 2001).

Los usos principales de estos compuestos son como agentes de actividad superficial principalmente en jabones, detergentes, suavizantes para ropa y productos de cuidado personal, entre otros. Además se emplean como fertilizantes, emulsificantes, inhibidores de corrosión y modificadores de viscosidad (Kirk, 2007; Ullmann's, 2002; Rodríguez, 2001).

Química de formación

Las químicas de formación de estos compuestos son diversas y, por tanto, en este documento se presentan solo las más importantes desde el punto de vista industrial.

Amonólisis de ácidos grasos

Es la ruta comercial más empleada para obtener amidas grasas primarias y nitrilos de ácidos grasos. Las materias primas son ácidos grasos y amoníaco. Si se busca la producción del nitrilo por deshidratación de las amidas formadas, el amoníaco debe ser anhídrido. La Figura 20 presenta la reacción de amonólisis de ácidos grasos (Ullmann's, 2002; Potts, 1951; Rodríguez, 2001):

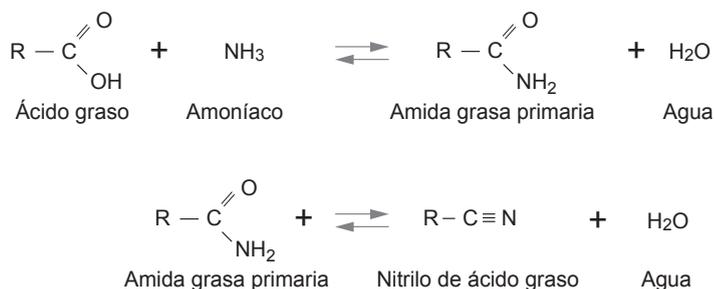


Figura 20. Reacción de amonólisis de ácidos grasos.

La reacción puede hacerse en fase líquida o vapor, utiliza catalizadores heterogéneos como óxido de zinc y sales metálicas, y se realiza a bajas presiones y altas temperaturas. Los nitrilos grasos son la principal materia prima para la producción de las aminas grasas por hidrogenación (Ullmann's, 2002; Potts, 1951; Rodríguez, 2001; Potts, 1957).

Reducción de nitrilos (formación de aminas)

En la reducción de nitrilos el agente reductor es hidrógeno, se emplean catalizadores heterogéneos, ocurre en la fase líquida y se utilizan como materia prima los nitrilos de ácidos grasos. Dependiendo de las condiciones y características de operación, se pueden obtener aminas primarias, secundarias y terciarias. La Figura 21 muestra la reducción de nitrilos grasos (Kirk, 2007; Fruth, 1992):

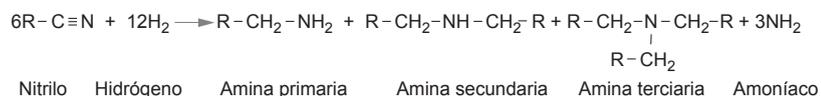


Figura 21. Reacción de reducción de nitrilos grasos para producir aminas.



Como se mencionó en la sección sobre hidrogenación de ésteres metílicos, la reducción con hidrógeno implica mecanismos de reacción complejos, que en el caso de formación de aminas primarias tiene dos pasos globales: primero se da la hidrogenación de las insaturaciones y luego el hidrógeno reacciona con el grupo nitrilo, por lo que la velocidad de la reacción se ve altamente afectada por el grado de insaturaciones de la materia prima. Se pueden generar dialquil aminas y trialquil aminas, como muestra la Figura 21 (Gunstone, 2001), pero para favorecer la formación de aminas primarias se opera a alta presión, se inyecta amoníaco en el reactor y se usan catalizadores modificados (Bailey's, 1996; Gunstone, 2001; Fruth, 1992). Para obtener aminas secundarias se debe retirar el amoníaco presente en la mezcla reaccionante, alimentando al sistema hidrógeno o nitrógeno para barrer y diluir el gas, aunque un exceso de hidrógeno favorece aún más la formación de estas aminas (Kirk, 2007; Jachimowicz, 1982). Los principales catalizadores son metales de cobalto y de níquel, pero para mejorar la selectividad a aminas secundarias y terciarias se usan óxidos metálicos como el ZnO. Por esta química de formación, industrialmente pueden obtenerse aminas terciarias, pero el producto final será una mezcla de aminas primaria, secundaria y terciaria (Ullmann's, 2002).

Amonólisis de alcoholes grasos

La reacción de amonólisis de alcoholes grasos se muestra en la Figura 22. Al igual que en las anteriores químicas de formación expuestas, esta reacción utiliza catalizadores heterogéneos. La materia prima son alcoholes grasos y se realiza en fase líquida, lo que implica que la presión del sistema deber ser ligeramente mayor a la presión de vapor del amoníaco a la temperatura de reacción (Jachimowicz, 1982; Hochino, 1980).

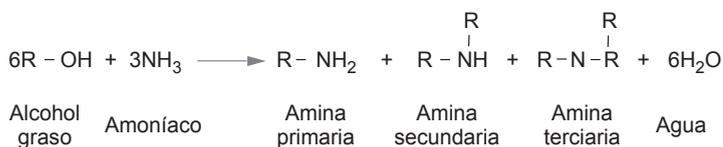


Figura 22. Reacción de amonólisis de alcoholes grasos.

Al retirar el agua durante la reacción no se obtendrá amina primaria, debido a que se propician las reacciones entre las aminas primarias y el alcohol, formando así aminas secundarias y terciarias (Ullmann's, 2002; Hochino, 1980). Para favorecer la formación de aminas primarias se usa una relación molar alcohol-amoníaco entre 1:5 y 1:30, llegando a obtener una mezcla con 95% de amina primaria (Bailey's, 1996). La reacción se realiza a alta presión y temperatura, y los principales catalizadores son metales como cobre, cromo y níquel, entre otros (Kirk, 2007; Hochino, 1980).



Amonólisis de ésteres metílicos

La reacción se muestra en la Figura 23; en ella, los ésteres metílicos reaccionan con amoníaco para formar amidas primarias. Se realiza con un catalizador de cobre, cobalto, cromo o mezclas de ellos, a presiones y temperaturas elevadas (Gunstone, 2001; Davis, 1966).

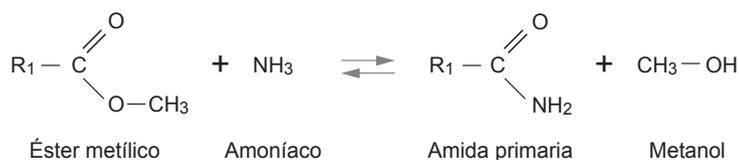


Figura 23. Reacción de amonólisis de ésteres metílicos.

Alquilación de alcoholes grasos

La alquilación (Figura 24) produce aminas secundarias o terciarias, y se realiza típicamente con alquilaminas de cadena corta de origen petroquímico. Utiliza como materias primas alcoholes grasos, ocurre a altas presiones y temperaturas, y el catalizador es níquel, cobre o cromo (Forquy, 1991).

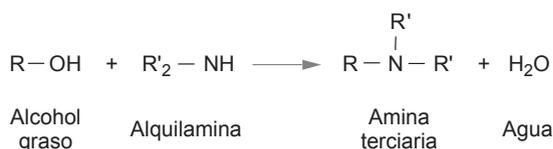


Figura 24. Reacción de alquilación de alcoholes grasos.

Por lo general se usa dimetilamina y dietilamina como agente, pero al usar monoalquilaminas se obtienen aminas grasas secundarias. Las dimetilalquilaminas pueden obtenerse por reducción de aminas primarias con formaldehído en presencia de níquel (Gunstone, 2001).

Amidación de triglicéridos

La reacción (Figura 25) produce amidas secundarias y terciarias, y de forma similar a la alquilación de alcoholes, el tipo de amida formada depende de la alcanolamina utilizada (Ullmann's, 2002; Rodríguez, 2001).

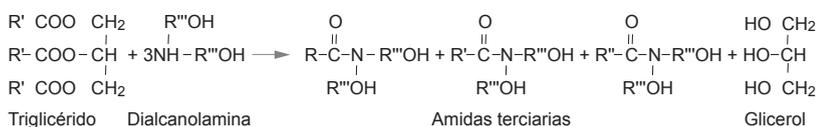


Figura 25. Reacción de amidación de triglicéridos.



Se realiza a temperaturas medias y presiones bajas, con catalizadores homogéneos o heterogéneos como metóxido de sodio y óxido de zinc, respectivamente (Rodríguez, 2001; Ricciardi, 1958). Esta reacción se puede hacer con ácidos grasos como materia prima, a condiciones similares y sin catalizador, pero produce agua como coproducto en lugar del glicerol (Rodríguez, 2001).

Amidación de ésteres metílicos

Esta química de formación produce amidas secundarias o terciarias. La reacción requiere catalizador pero las condiciones son menos exigentes que en la amidación de aceites y triglicéridos. Se puede usar metóxido de sodio o una base fuerte como catalizador, y se realiza a temperaturas bajas y presiones de vacío (Figura 26) (Bailey's, 1996).

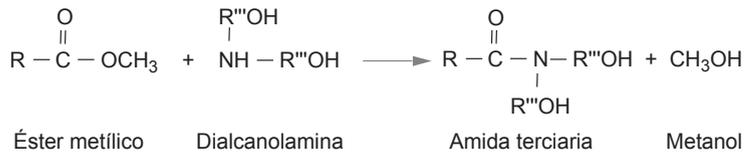


Figura 26. Reacción de amidación de ésteres metílicos.

La ventaja de esta química de formación es que los ésteres metílicos son más fáciles de fraccionar y son menos corrosivos que los ácidos grasos.

Tecnologías de producción

A continuación se describen algunas tecnologías empleadas por empresas manufactureras de amidas y aminas grasas.

Producción de nitrilos

Es un proceso continuo, que utiliza como materia prima los ácidos grasos destilados o fraccionados. La reacción se puede hacer en uno o varios equipos y se alcanzan conversiones del 99% en presencia de catalizadores heterogéneos. Las condiciones de operación son (Potts, 1957; Potts, 1951):

- Presión: 4 a 6 bar
- Temperatura: 180 a 320° C

Como se muestra en la Figura 27, los ácidos grasos se bombean a un calentador en donde se llevan hasta una temperatura de 170° C (inferior a la de ebullición de los ácidos grasos a la presión de trabajo). Esta corriente se lleva al reactor 1, un tanque de burbujeo, en donde se utiliza un catalizador de óxido de zinc; el amoníaco asciende por la



columna del líquido con una relación molar de ácido a amoníaco 1:5. El amoníaco se calienta en un intercambiador de calor hasta la temperatura de reacción y el burbujeo provee la agitación necesaria en el reactor 1. El tiempo de residencia es de 45 a 120 minutos. La amida formada se lleva a un calentador en donde se alcanza una temperatura de hasta 300° C (inferior a la de ebullición de la amida) y se ingresa al reactor 2 que, al igual que el 1, es un tanque de burbujeo y utiliza el mismo catalizador. La relación molar en este reactor es 1:4. El reactor 2 opera a temperaturas entre 290 y 320° C, presión entre 4 y 6 bar y tiempos de residencia entre los 45 y 90 minutos, con lo cual las conversiones están entre el 70 y el 90% (Potts, 1957).

La corriente que sale del reactor 2, rica en amidas, se lleva a un vaporizador, en el que se ingresa amoníaco, relación molar de 5:25 respecto al material no convertido, con el fin de diluir la mezcla. La corriente que sale del vaporizador ingresa a un separador para retirar los componentes menos volátiles, que por lo general son impurezas. En este separador también se inyecta amoníaco para retirar algunos componentes volátiles que puedan estar en la fase líquida. La corriente gaseosa que sale del separador ingresa al reactor 3, un lecho empacado con catalizador de aluminio, en el que se completa la reacción hasta conversiones del 99% en un tiempo de residencia de 20 segundos. La corriente que sale del reactor se lleva a un condensador en donde se concentran los nitrilos, el amoníaco y el agua. La fracción que no condensa se lleva a una torre de absorción que recupera el amoníaco con trazas de agua. Esta corriente se lleva a una torre de destilación para separar los nitrilos del amoníaco. La corriente líquida proveniente del condensador también se lleva a dicha torre, en donde se obtienen los nitrilos grasos puros (Potts, 1957).

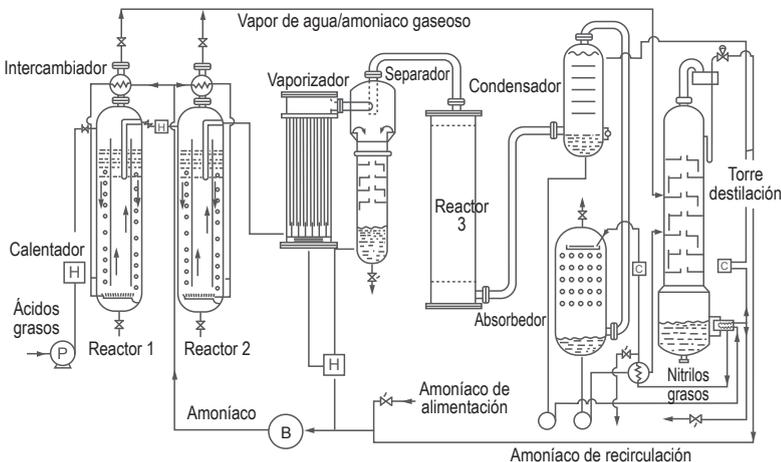


Figura 27. Esquema para la producción de nitrilos grasos (Tomado de: Potes, 1957).

Producción de alcanolamidas

En este proceso las materias primas pueden ser aceites refinados o sus respectivos ácidos grasos o ésteres metílicos; debido a los altos tiempos de reacción se prefiere el proceso por lotes. Las condiciones de operación dependen de la materia prima y están dentro de los siguientes intervalos (Bailey's, 1996):

- Presión : 0,05 a 1 bar
- Temperatura: 75 a 100° C

La Figura 28 muestra el proceso de producción de alcanolamidas a partir de ésteres metílicos. Las materias primas se llevan a la temperatura de reacción e ingresan a un reactor de tanque agitado, el cual tiene adaptado un condensador para recuperar el metanol retirado; el tiempo de reacción, según la materia prima, es de 90 a 240 minutos y la relación molar de alimentación es 1:1. El catalizador es metóxido de sodio y se carga 0,3% en peso de la masa total. El reactor usa vapor como fluido de calentamiento y una vez finalizada la reacción el producto se lleva a un decantador bifásico, de donde se obtienen las amidas grasas.

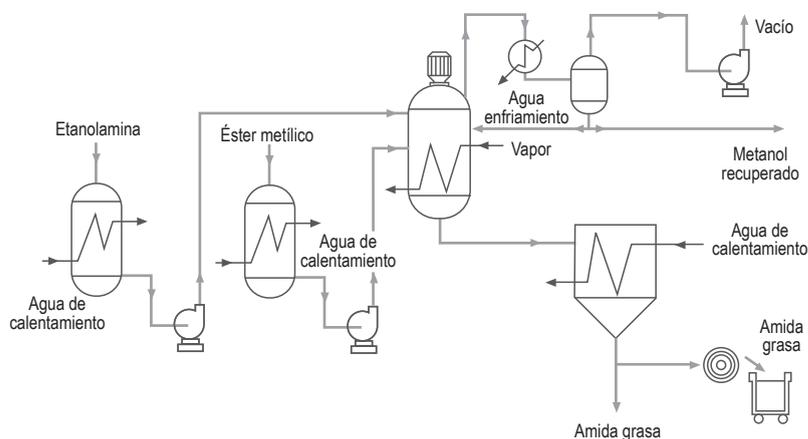


Figura 28. Esquema de la planta proceso para la producción de alcanolamidas (Bailey's, 1996).

Oferentes de tecnología de aminas y amidas grasas

La Tabla 4 presenta un resumen de las empresas que ofrecen tecnologías para la producción de aminas y amidas grasas; se incluyen algunas de las empresas manufactureras. Información más detallada se encuentra en la base de datos del CD que acompaña este documento.

Tabla 4. Oferentes de tecnología de aminas y amidas grasas

Empresa	País	Aplicación
HH Technology	Estados Unidos	Tecnología
Lambertini	Italia	Manufacturera
Ecogreen	Singapur	Manufacturera
Norfox	Estados Unidos	Manufacturera
Croco	Estados Unidos	Manufacturera
Corsicana	Estados Unidos	Manufacturera

Tecnologías de producción de surfactantes aniónicos grasos

Surfactante es un término que se utiliza para designar en forma abreviada los compuestos con actividad interfacial. Químicamente se caracterizan por tener una estructura molecular con un grupo que posee poca atracción o afinidad por el solvente, conocido como grupo lipofóbico, junto con otro que tiene fuerte atracción o afinidad por el solvente, llamado el grupo lipofílico (Fessenden, 1982; Gunstone, 2001; Castañeda, 2004). Si el solvente es agua, estos grupos se conocen como las porciones hidrofóbicas e hidrofílicas del surfactante. El grupo hidrofóbico normalmente es una cadena lineal o ramificada de carbonos, mientras que la porción hidrofílica es un grupo con cierto carácter polar (Fessenden, 1982; Gunstone, 2001; Castañeda, 2004).

Los surfactantes pueden ser aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros; los primeros, de origen oleoquímico, son el objeto de esta sección.

Los surfactantes derivados del aceite de palmiste se obtienen por sulfonación de los ésteres metílicos o por sulfatación de los alcoholes grasos. Otros surfactantes aniónicos pueden obtenerse de oleoquímicos secundarios como los alcoholes etoxilados e isocianatos de ácidos grasos, entre otros (Gunstone, 2001). Existen diferentes agentes sulfonantes o sulfatantes como el óleum, el ácido sulfúrico, el ácido clorosulfónico y el ácido sulfámico, entre otros, pero el trióxido de azufre es el de mayor importancia industrial, puesto que permite obtener productos de mejor calidad y los procesos son de menor impacto ambiental (Hovda, 1996). La principal aplicación de estos compuestos es como agentes activos en la formulación de detergentes de uso doméstico e industrial (Hovda, 1996; Cross, 1998).



Química de formación

Sulfonación de ésteres metílicos

La sulfonación es un proceso mediante el cual un compuesto orgánico que tiene átomos de carbono u oxígeno en capacidad de donar electrones, reacciona con un agente sulfonante como trióxido de azufre, óleum, ácido sulfúrico o ácido clorosulfónico para dar por resultado un sulfonato o sulfato, que tiene las propiedades típicas de surfactante aniónico (Kirk, 2007).

La reacción de sulfonación de ésteres metílicos es cinéticamente muy activa y exotérmica (Figura 29); el calor de reacción típico está alrededor de los 90 kJ/mol. El agente sulfonante más usado por la industria es trióxido de azufre, que se obtiene por oxidación del azufre puro (Kirk, 2007; 47, Castañeda, 2004; Hovda, 1996).

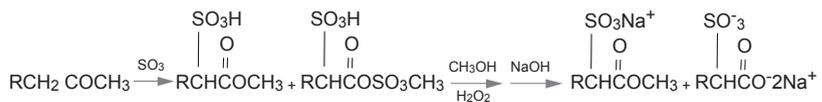


Figura 29. Sulfonación simplificada de ésteres metílicos.

El metil éster genera un primer intermediario que no es un sulfonato y cuyo carbono alfa se activa en forma de carbonilo que reacciona fácilmente con el trióxido de azufre gaseoso, y genera un aducto sulfonado y el sulfonato del éster (1° reacción). Luego este producto pasa a una reacción de digestión con metanol en exceso para generar una reesterificación y finalmente la corriente de productos es conducida a una etapa de neutralización con hidróxido de sodio en la cual se genera el alfa-metil éster sulfonado (2° reacción) (Hovda, 1996).

El mecanismo de reacción es complejo e implica la formación de compuestos estables e inestables que afectan la calidad del producto. Por esta razón, se requieren etapas de estabilización y blanqueamiento, en las que se usan metanol y peróxido de hidrógeno. El control de la relación molar SO_3 /aceite debe ser estricto para minimizar la formación de compuestos indeseados (Kirk, 2007; Castañeda, 2004).

La reacción se realiza a baja temperatura y tomando en cuenta el carácter exotérmico de la reacción, los reactores tienen diseños y sistemas de control especiales que aseguran un excelente control de la temperatura. Un factor crítico que desfavorece la transferencia de calor y de masa es el aumento de la viscosidad que se presenta por la formación de los productos, entre 15 y 300 veces con respecto a la viscosidad de las materias primas (Castañeda, 2004; De Groot, 1991; Cross, 1998).

Sulfatación de alcoholes grasos

La sulfatación es la adición de un grupo SO_2OH sobre un oxígeno. Una de las reacciones más simples es la sulfatación de alcoholes y su posterior neutralización. La reacción se muestra en la Figura 30 (Fessenden, 1982; Bailey's, 1995):



Figura 30. Reacción de sulfatación de alcoholes grasos.

Al igual que la sulfonación de ésteres metílicos, esta reacción es muy exotérmica con calores de reacción típicos de 150 kJ/mol y presenta mecanismos complejos en los que se forman compuestos inestables que generan reacciones paralelas las cuales producen coproductos no deseados. Durante la reacción se forma el éster del ácido sulfúrico como producto intermedio, el cual es muy inestable y debe saponificarse de inmediato. En general después de la reacción con hidróxido de sodio el producto final contiene 1,5% de sulfato de sodio y 1% de alcohol sin reaccionar (Castañeda, 2004; De Groot, 1991).

Tecnologías de producción

A continuación se describe una de las tecnologías usadas en la producción de surfactantes aniónicos a partir de ésteres metílicos, y se presentan los aspectos generales de aquellas que se comercializan.

Sulfonación de ésteres metílicos

Los ésteres metílicos se sulfonan con trióxido de azufre en un reactor especial, el cual permite controlar una de las variables más importantes en este proceso: la temperatura. Esta variable es clave debido a que estas reacciones son muy exotérmicas; el reactor es una mezcla entre un intercambiador y una columna de pared húmeda, que recibe el nombre de reactor de película líquida descendente (FFR por sus iniciales en inglés) (Bailey's, 1996; De Groot, 1991; Cross, 1998).

El proceso de sulfonación de ésteres metílicos requiere varias etapas para obtener un producto que cumpla las especificaciones del mercado. Las principales etapas son (Bailey's, 1996):

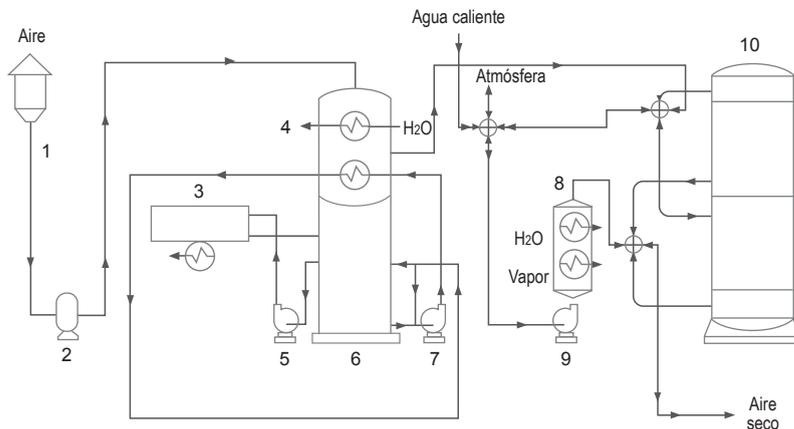
- Adecuación del aire
- Producción de SO_3
- Sulfonación
- Digestión



- Blanqueo
- Neutralización
- Evaporación y secado

• Adecuación del aire:

Como se mencionó, el aire se utiliza para diluir la corriente gaseosa de SO_3 y actúa como inerte absorbiendo parte del calor de reacción, ayudando así a controlar la temperatura. El aire debe ser totalmente seco, preferiblemente con un punto de rocío de -50°C . El proceso de secado del aire es de gran importancia, puesto que la presencia de humedad en el reactor produce altos niveles de corrosión como consecuencia de la formación de ácido sulfúrico, además de dañar el color del producto y aumentar la temperatura del reactor por el calor liberado por las reacciones laterales. La Figura 31 muestra un esquema del proceso de secado del aire: el aire atmosférico pasa a través de un filtro y se lleva a un sistema en donde se enfría hasta 3°C , temperatura en la cual la mayor parte de la humedad se condensa. Posteriormente el aire se pasa por una torre de adsorción con sílica gel para retirar las últimas trazas de humedad.



- | | |
|-------------------------|---------------------------------------|
| 1. Filtración de aire | 6. Tanque de recirculación de glicol |
| 2. Compresión de aire | 7. Bomba de circulación |
| 3. Refrigerador | 8. Unidad de refrigeración con sílica |
| 4. Enfriamiento de aire | 9. Ventilador de aire refrigerado |
| 5. Bomba de circulación | 10. Deshumidificador de aire |

Figura 31. Diagrama de planta Desmet Ballestra para la deshumidificación del aire (Tomado de: Bailey's, 1996).

• Producción de SO₃:

En la actualidad toda planta de sulfonación y sulfatación produce el trióxido de azufre que consume, si no, deben usarse otros agentes de sulfonación o sulfatación que llevan a procesos con tecnologías menos eficientes. Para producir SO₃ de buena calidad debe partirse de azufre de alta pureza (99,5%), el cual se funde en tanques entre 145 y 150° C. Una vez fundido, se bombea a quemadores que usan aire seco para producir SO₂ por combustión, del cual el SO₂ sale del quemador a 650° C en bajas concentraciones, del 6-9% en volumen. Esta corriente se enfría a 430° C antes de ingresar al convertidor catalítico de SO₃ (Bailey's, 1996; De Groot, 1991; Guth, 1973).

El convertidor se compone de un reactor de varios pasos con diferentes lechos de catalizador de pentóxido de vanadio. Es un tubo vertical en el que los lechos se separan por sistemas de enfriamiento que permiten ingresar el gas de reacción a una temperatura adecuada para alcanzar conversiones del 98%. La Tabla 5 muestra las especificaciones de un convertidor catalítico de la empresa Indec Ltda (De Groot, 1991; Guth, 1973).

Tabla 5. Convertidor catalítico TWR-203 (Indec Chilena, 2008)

Servicio	Conversión del gas SO ₂ a SO ₃ por medio de cuatro pasos de pentóxido de vanadio como catalizador.
Características	Tubo vertical construido en acero inoxidable 304. Aislante de espeso de 150 mm, con cobertura de aluminio. Catalizador repartido en cuatro etapas separadas por platos de soporte. Carga de catalizador: 1° Paso 40,7 m ³ 2° Paso 45,8 m ³ 3° Paso 50,9 m ³ 4° Paso 58,5 m ³ Cuatro accesos para carga, ocho escotillas de registro.
Condiciones de operación	Flujo gas: 110.000 Nm ³ /h Temperatura: 420° C Presión diseño: 0,27 kgf/cm ² Temperatura de entrada/salida por etapa: 1ª 420/618° C 2ª 438/505° C 3ª 440/453° C 4ª 429/431° C



- **Sulfonación:**

Como se muestra en la Figura 32, el éster metílico se alimenta por la parte superior del reactor y desciende en forma de película por el ánulo del tubo. El SO_3 (diluido) también entra por la parte superior. La reacción alcanza conversiones del 97% y las condiciones de reacción son (Gunstone, 2001, Castañeda, 2004; De Groot, 1991):

- Presión: 1 bar
- Temperatura: 80 a 85° C

La relación volumétrica del SO_3 /aire es de 6 a 7, mientras que la relación molar SO_3 a éster metílico es de 1.5 a 1.2. Las temperaturas de alimentación de las materias primas no son las mismas, aunque sí cercanas. Las características de la reacción y del reactor de sulfonación son (Hovda, 1996; De Groot, 1991; Pisoni, 1995):

- El control de la temperatura se hace en la fase orgánica; la relación entre el área de refrigeración y el volumen retenido debe ser máxima.
- Los sistemas de refrigeración para controlar la temperatura deben ser excelentes, para evitar gradientes de temperatura que produzcan reacciones colaterales. Además, así se controla la cinética de la reacción y con ella el calor generado en la misma.
- La operación y la configuración del reactor deben evitar cambios bruscos en la viscosidad que disminuyan la transferencia de calor y generen incremento de la temperatura.
- La relación molar entre la materia orgánica y el agente sulfonante debe controlarse en todo punto del reactor.
- El reactor debe diseñarse para tiempos de residencia cortos y con buen contacto entre las fases.
- El flujo dentro del reactor es en paralelo para evitar el contacto del producto con el agente sulfonante y reducir el retromezclado.

La Figura 32 muestra un esquema del reactor de sulfonación de ésteres metílicos. El éster ingresa por la sección lateral a los tubos y desciende en forma de película; el SO_3 gaseoso ingresa por la parte superior y entra en contacto con los ésteres. El reactor tiene una coraza por donde circula agua de enfriamiento para refrigerar el reactor, y el agua ingresa por distintos puntos de la coraza para evitar la formación de puntos calientes (Pisoni, 1995).

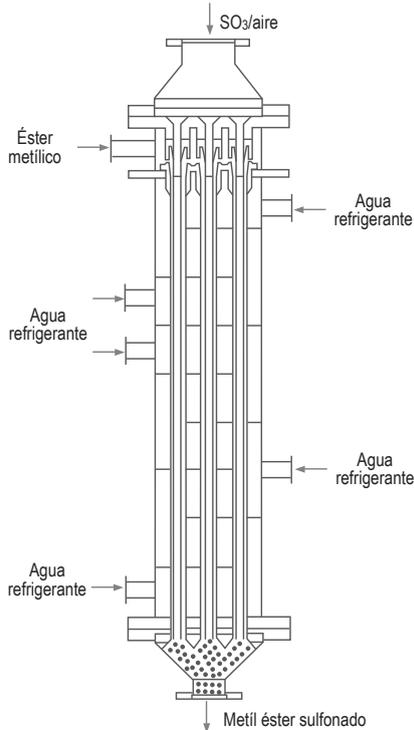


Figura 32. Esquema reactor para la sulfonación de ésteres metílicos (Tomado de: Bailey's, 1996).

- **Digestión:**

Esta etapa permite llevar la reacción a su máxima conversión porque se libera una molécula de SO_3 del complejo inestable aducto sulfonado y el sulfonato del éster, formado así el metil éster sulfonado (Mes). Se realiza en un reactor CSTR o tubular, con tiempos de residencia entre 30 y 90 minutos, dependiendo de la coloración del producto, ya que en esta etapa es crítica esta variable y se controla mediante el manejo de la temperatura y del tiempo de residencia. Algunos compuestos más estables son inevitables como dimetil sulfato de sodio (DMS), dimetil sulfoalcanoato (DSA) e iso éster sulfonato (IES), entre otros. Algunos autores recomiendan adicionar metanol en esta etapa o en una posterior para reesterificar cualquier producto de hidrólisis (Gunstone, 2001). En este proceso, la etapa de estabilización con agua requerida en los procesos que sulfonan alquilbenceno, no es necesaria (Bailey's, 1996; Gunstone, 2001; De Groot, 1991).

- **Blanqueo y neutralización:**

Esta etapa es fundamental para obtener un producto de color blanco, que cumpla con el parámetro de calidad requerido en los detergentes. El color se debe principalmente a la presencia del ácido metil éster sulfónico (Mesa), que se forma en el digestor (De Groot, 1991). El sistema de blanqueo cuenta con un tanque en donde el producto



crudo se mezcla con una corriente de metanol y peróxido de hidrógeno (H_2O_2). El metanol se recircula al sistema y proviene de la etapa de evaporación y secado. La neutralización se realiza en continuo, y el producto se mezcla con una corriente de soda cáustica al 50%, que produce una pasta húmeda de metil éster sodio sulfonado y metanol (Bailey's, 1996; Gunstone, 2001; De Groot, 1991).

- **Evaporación y secado:**

Los oferentes de tecnologías han realizado enormes esfuerzos para mejorar esta etapa del proceso, pues en ésta se determina la calidad y forma del producto final. Antes, el diseño de las torres de secado no cumplía con las especificaciones requeridas en el producto final, usualmente por descomposición química, debido principalmente a los elevados tiempos de exposición. Chemithon Corporation desarrolló el sistema "Turbo Tube Dryer", que logra un secado rápido sin degradar el producto y con altos estándares de calidad (Macarthur, 1995; Ledbelter, 2008).

La tecnología de producción de alcoholes grasos sulfatados es similar a la descrita en esta sección, pero no tiene etapa de digestión, pues como se mencionó en la química de formación, se forma el éster de ácido sulfúrico que debe saponificarse de inmediato.

Oferentes de tecnología de surfactantes aniónicos grasos

La Tabla 6 presenta un resumen de las empresas que ofrecen tecnologías para la producción de surfactantes aniónicos grasos; incluye algunas de las manufactureras. Información más detallada se halla en la base de datos del CD que acompaña este documento.

Tabla 6. Oferentes de tecnología de surfactantes aniónicos grasos

Empresa	País	Aplicación
IIT	Italia	Tecnología
Marsina	Italia	Tecnología
Soapdifferent	Italia	Tecnología
Fareast	China	Tecnología
Asia Chemical	China	Tecnología
Chemithon	Estados Unidos	Tecnología
Ecogreen	Singapur	Manufacturera
Stepan	Internacional	Manufacturera
Procter&Gamble	Internacional	Manufacturera

Conclusiones

La tendencia de los países desarrollados a utilizar productos ambiental, social y económicamente sostenibles, ha impulsado el deseo de las industrias químicas por responder al reto de adaptarse a las nuevas circunstancias del mercado, de acuerdo con la disponibilidad de materias primas. Ello les ha obligado a cambiar sus formulaciones, desarrollar métodos novedosos de producción e innovar productos.

Sin duda han puesto el énfasis en la optimización de las plantas para que sean capaces de procesar un amplio rango de materias primas y generar variadas gamas de productos, ahorrando energía.

La demanda de los oleoquímicos básicos y sus derivados en bienes de consumo es bastante amplia, y tiene la particularidad de que su tamaño de producción es a gran escala, tal y como lo ilustra este documento. Ello implica procesos continuos, abastecimiento constante de materias primas y de insumos; altos volúmenes de producción, mercado estable y buen desarrollo tecnológico, entre otros.

La mayoría de las grandes empresas manufactureras se compone de complejos químicos que se dedican a producir no solo un tipo de oleoquímico sino todos los grupos químicos ilustrados en este documento, aprovechando que su química de formación permite integrar los procesos para fabricarlos.

Paralelamente hay una creciente producción mundial de aceites y grasas, que presenta un potencial significativo de sustitución de materias primas en las industrias que hoy utilizan productos derivados de la petroquímica. Dada su versatilidad, los aceites de palma y palmiste pueden emplearse en cantidad de procesos industriales, por lo que resulta conveniente para Colombia diversificar los usos que hoy les están dando.



Referencias bibliográficas

- Bailey, A. 1979. *Aceites y grasas industriales*. 3ª ed. Reverte. Barcelona.
- Bailey's. 1996. Industrial and Consumer Products from Oils and Fats. *In. Bailey's Industrial Oil & Fat Products 5*. 5 edn. Jhon Wiley & Sons. New York.
- Brown, A. 1949. Fat Hydrolysis Process and Apparatus. U.S. Patent 2.486.630
- Castañeda, W. 2004. *Dimensionamiento de un sistema para la sulfonación de ésteres metílicos de palma en el laboratorio*. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, D.C. (Tesis).
- Chongkhong, S.; Tongurai, C. 2007. Biodiesel Production by Esterification of Palm Fatty Acid Distillate. *Journal of the American Oil Chemists Society* 31(8): 563-568.
- Combs, D. L. 1985. Processing for Industrial Fatty Acids I. *Journal of the American Oil Chemists Society*: 62(2): 327-330.
- Corredor, A. 2008. *El aceite de palma como alternativa para la fabricación de surfactantes en Colombia*. Panel de discusión: Metil éster sulfonado: una nueva alternativa de surfactante derivado del aceite de palma. Bogotá, Casa Dann Carlton, 25 de agosto.
- Cross, J. 1998. Analytical Chemistry Anionic Surfactants. *Organic Chemistry* 56. Ed. Helmut Crown Iron Works Company. 2006. Biodiesel (en línea). <http://www.crowniron.com/userImages/Spanish%20Biodiesel%20Main.pdf> (consulta: julio 2008).
- Danzer, M. F.; Ely, T. L.; Kingery, S. A.; McCalley, W. W.; McDonald, W. M.; Mostek, J.; Schultes, M. L. 2007. Biodiesel Cold Filtration Process. U.S. Patent Application 2007/0175091.
- Davis, J. E. 1966. Preparation of Amines of Higher Fatty Acids. U.S. Patent 3253006.
- Davy Protech. 2006. Natural Detergent Alcohols (en línea). <http://www.davyprotech.com/pdfs/Natural%20Detergent.pdf> (consulta: agosto 2008).
- De Groot, H. 1991. Sulphonation *Technology in the Detergent Industry*. Kluwer, Springer-Verlag, New York.



- Desmet Ballestra. 2004. Biodiesel Technologies (en línea). <http://www.rosedowns.co.uk/brochures/Desmet%20Ballestra%20-%20Biodiesel%20Technologies.pdf> (consulta: julio 2008).
- Di Serio, M.; Ledda, M.; Cozzolino, M.; Minutillo, G.; Tesser, R.; Santacesaria, E. 2006. Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel by Using Heterogeneous Basic Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 3009-3014.
- Singleton, D. M. 1995. Process for the Direct Hydrogenation of Triglycerides. U.S. Patent 5475160.
- Faessler, P.; Kolmetz, K.; Wan, S. 2004. Revamp Strategies for Fatty Acids Distillation in Oleo-chemical Plants (en línea). Sulzer Corp. <http://kolmetz.com/pdf/Oleo7.PDF> (consulta: junio 2008).
- Fedepalma. 2007. *Anuario estadístico. La agroindustria de la palma de aceite en Colombia y en el mundo 2002 - 2006*. 161 p. Bogotá.
- Fessenden, R. J.; Fessenden, J. S. 1982. Química orgánica. 2ª ed. Grupo Iberoamérica. México.
- Forquy, C.; Brouard, R. 1991. Process for Obtaining N,N-Dimethyl-N-Alkylamines. U.S Patent 5.075.505.
- Freedman, B.; Pride, E. H.; Mounts, T. L. 1984. Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetables Oils. *Journal of the American Oil Chemists Society*. 6(10): 1216-1220.
- Frey, E. F. 1942. Catalytic Hydrogenation Process. U.S. Patent 2303075.
- Fruth, A.; Strauss, J.; Stihler, H. 1992. Process for the Preparation of Saturated Primary Fatty Amines by Hydrogenation of Unsaturated Fatty Acid Nitriles. U.S. Patent 5.175.370.
- García, G.; Quintero, R.; López, A. 2002. *Biotechnología alimentaria*. 3ª ed. Limusa. México.
- García, J. M.; García, J. A. 2006. Biocarburantes líquidos: biodiésel y bioetanol (en línea). Informe de vigilancia tecnológica. <http://www.madrimasd.org/informacionIDI/biblioteca/Publicacion/> (consulta: julio 2008).
- Gerspen, V.; Shanks, B. 2004. *Biodiesel Production Technology. National Renewable Energy Laboratory*. USA Department of Energy. p. 30-42.
- Gunstone, F. 2007. Update on Food and Nonfood Uses of Oils and Fats. *Inform* 18(8): 573.
- Gunstone, F. D. 2004. *The Chemistry of Oils and Fats: Sources, Composition, Properties, and Uses*. 1st edn. Blackwell Publishing. Oxford.
- Gunstone, F. D.; Hamilton, R. J. 2001. *Oleochemical Manufacture and Applications*. 1st edn. Shefield Academic Press. Shefield, England.

- Guth, H. 1973. Catalytic Oxidation of SO₂ To SO₃. U.S. Patent 3.755.549.
- Hammond, E. G.; Lee, I. 1992. Procces for Enzymatic Hydrolysis of Fatty Acids Triglycerides with Oat Caryopses. U.S. Patent 5.089.403.
- Hoshino, F.; Kimura, H.; Matsutani, K. 1980. Process for the Preparation of Aliphatic Amines. U.S. Patent 3223734.
- Hovda, K. 1996. Sulfonation of Fatty Acid Esters. US Patent No. 5,587,500.
- Indec Chilena Ltda. 2008. Convertidor catalítico TWR-203 (en línea). http://www.indec.cl/man_eqco.html (consulta: septiembre 2008).
- Ittner, M. H. 1938. Hydrolysis of Fats & Oils. U.S. Patent 2.139.589.
- Ittner, M. H. 1949. Continuous Fat Splitting. U.S. Patent 2.458.170.
- Jachimowicz, F. 1982. Preparation of Secondary Amines. U.S. Patent 4.317.932.
- Kao Chemicals Products. 2008 (en línea). <http://chemical.kao.com/global/products/class/c120501.html> (consulta: septiembre).
- Khalil, C. N.; Ferreira, L. C. 2006. Process for Producing Biodiesel Fuel Using Triglycerides-Rich Oleagineous Seed Directly in a Transesterification Reaction in the Presence of an Alkaline Catalyst. U.S Patent 7.112.229.
- Kirk, O. 2007. *Chemical Technology*. 5 edn. Jhon Wiley & Sons. New York.
- Kolmetz, K; Faessler, P; Wan, S. 2004. Advanced Fractionation Technology or the Oleochemical Industry (en línea). Sulzer Corp. <http://kolmetz.com/pdf/ofic2004article.pdf> (consulta: julio 2008).
- Kreutzer, U. R. 1984. Manufacture of Fatty Alcohols Based on Natural Fats and Oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 61(2): 343-348.
- Kurzin, A. V.; Evdokimov, A. N. 2007. Synthesis and Characterization Of Biodiesel Fuel Bases of Ester of Tall Oil Fatty Acids. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 80(5): 842-845.
- Ledbelter, L. E. 2008. *Novel Drying Process Applied to Anionic Surfactants*. Chemithon Corporation.
- Logan, T. J. 1980. Hydrolysis of methyl esters. U.S. Patent 4.185.027.
- Lurgi Corp. 2008. Biodiesel Technology (en línea). <http://www.lurgi.com/website/index.php?id=57&L=1> (consulta: julio 2008).
- Lurgi Corp. 2008. Fatty Acid Technology (en línea). <http://www.lurgi.de/website/index.php?id=61&IL=2> (Consulta: junio).
- Lurgi Corp. 2008. Fatty Alcohol Technology (en línea). <http://www.lurgi.com/website/index.php?id=61&L=1> (consulta: agosto 2008).



- MacCarthur, B. W. 1995. The Challenge of Methyl Ester Sulfonation. Chemithon Corporation.
- Marín, A.; Marcia, C. 2003. *Módulo básico de catálisis heterogénea*. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, D. C. (Tesis).
- Meza, S. A. 2004. *Estudio de prefactibilidad técnico-económica para la producción de alcoholes grasos a partir de aceite de palmiste crudo*. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga (Tesis).
- Murphy, J. F. 1943. Hydrolysis of Fats and Oils. U.S. Patent 2.310.986.
- O'Brien. 2003. *Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications*. 2nd edn. CRC Press. U.S.
- Ocampo, M. 2002. *Transesterificación de aceite de palma con metanol*. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, D. C. (Tesis).
- Oharriz, A. 2004. Las grasas como materia prima (en línea). Universidad del País Vasco http://www.sc.ehu.es/iawfemaf/archivos/materia/industrial/libro_14 (consulta: junio 2008).
- Ojeda, Y.; Sánchez, J.M.; León, A.; Medina, J. Vigilancia tecnológica en tecnologías de producción de biodiésel. Identificación de implicaciones en Colombia. Colciencias.
- Perry, A. 2006. Biodiesel Process. U.S. Patent Application 2006/0074256.
- Piazza, J. G.; Hass, M. J. 1999. Method of Rapid Fat and Oil Splitting Using a Lipase Catalyst Found in Seeds. U.S. Patent 5.932.458.
- Pinnarat, T. 2008. Assessment of Noncatalytic Biodiesel Synthesis Using Supercritical Reaction Conditions. Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47: 6801–6808.
- Pisoni, C. 1995. Multitube Falling-Film Reactor. U.S. Patent 5.445.801.
- Potts, R. H.; Smith, R. S. 1957. Preparation of Nitriles. U.S. Patent 2808426.
- Potts, R. H. 1951. Manufacture of Nitriles and Amides. U.S. Patent 2555606.
- Potts, R. H.; Olson, R. N. 1953. Distillation of Fatty Acids, Tall Oil, and the alike. U.S. Patent 2.627.500.
- Potts, R. H. 1951. Manufacture of Nitriles and Amides. U.S. Patent 2555606.
- Renaud, P. 2002. World overview of trends in oleochemicals. Cognis. *In. World Oleochemical Conference*. Barcelona. April 14-17.
- Ricciardi, L. G; Philip, J. 1958. Process for the Preparation of Fatty Amines. U.S. Patent 2.843.612.
- Rieke, R. D.; Thakur, D. S.; Roberts, B. D.; White G. T. 1997. Fatty Methyl Ester Hydrogenation to Fatty Alcohol Part I: Correlation Between Catalyst Properties and Activity/Selectivity. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 74(4): 333-339.

Rieke, R. D.; Thakur, D. S.; Roberts, B. D.; White, G. T. 1997. Fatty Methyl Ester Hydrogenation to Fatty Alcohol Part II: Procces Issues. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 74(4): 341-345.

Rodríguez, F. 2001. *Obtención de lauril amida*. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, D. C. (Tesis)

Sad, M. R.; Mazzieri, V. A.; Vera, C. R.; Pieck, C. L. 2007. Hidrogenación selectiva de metil ésteres de ácidos grasos para obtención de alcoholes grasos. I. Perspectivas actuales. Catalizadores y mecanismos de reacción. *Avances en Química*2(2): 17-24.

Sakamoto, T. 2006. Process for Producing Alcohol. E.P. 1.666.444 A1.

Schleuker, E. 1943. Hydrolysis of Fats and Oils. U.S Patent 2.831.006.

Di Serio, D. M.; Cozzolino, M. 2006. Transesterification of SoyBean Oil to Biodiesel by Using Heterogeneous Basic Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res*, 45, 3009-3014.

Singleton, D. M. 1995. Process for the Direct Hydrogenation of Triglycerides. U.S. Patent 5475160.

Ullmann's. 2002. Encyclopedia of Industrial Chemistry. 6 edn. Release.

Wilmott, M.; Harrison, G. E.; Scarlett, J.; Wood, M. A.; McKinley, D. H. 1992. Fatty Alcohols. U.S. Patent 5.138.106.

Wilmott, M.; Harrison, G. E.; Scarlett, J.; Wood, M. A.; McKinley, D. H. 1992. Process for the Production of Fatty Alcohols. U.S. Patent 5.157.168.



