

ESTADO DEL ARTE Y FUTURO

de la industria oleoquímica de palma en el mundo

STATE OF THE ART AND FUTURE

of Palm Oleochemistry in the World

AUTOR



Salmiah Ahmad

Directora División de Tecnología
Oleoquímica Avanzada
Malaysian Palm Oil Board.
Malasia.
salmiah@mpob.gov.my

Palabras CLAVE

Palma de aceite, oleoquímica.
Oil palm, oleochemistry.

Editado por Fedepalma.

RESUMEN



La mayor parte de los aceites y grasas se emplean en aplicaciones alimentarias; cerca del 10% va a la producción de oleoquímicos. Si bien es pequeña en porcentaje, la industria de los oleoquímicos es un *cluster* importante, debido a su capacidad para agregar valor. “Oleoquímicos” se refiere a los químicos derivados de aceites y grasas naturales de origen vegetal y animal. Básicamente se trata de ácidos grasos y la glicerina derivados de la participación de las estructuras de triglicéridos de los aceites y las grasas. Sin embargo, también incluye aquellos derivados de la subsiguiente modificación del grupo de ácido carboxílico de los ácidos grasos por medios químicos o biológicos, y otros compuestos obtenidos de reacciones adicionales de estos derivados. Existen los llamados oleoquímicos básicos, como los ácidos grasos, ésteres grasos, alcoholes grasos, aminas grasas y glicerina, y sus derivados obtenidos de modificaciones químicas adicionales. Los oleoquímicos básicos y sus derivados se emplean en una variedad de aplicaciones entre las que se incluyen jabones y detergentes, cosméticos y productos de aseo personal, lubricantes y grasas, coberturas para superficie y polímeros, y biocombustibles. En teoría, los oleoquímicos pueden remplazar a los petroquímicos en todas sus aplicaciones. El uso aumentado de oleoquímicos se atribuye a varios factores, como que se derivan de los recursos renovables en comparación con los petroquímicos, que se obtienen del petróleo que es agotable o no renovable. En segunda instancia, los productos derivados de los oleoquímicos son más rápidamente biodegradables y, por tanto, no constituyen una amenaza para el medio ambiente, mientras que los productos derivados del petróleo utilizan mayor energía, y producen mayores emisiones de contaminantes como NO_x, SO₂, CO e hidrocarburos.



SUMMARY

Majority of oils/fats are used in food applications, about 10% goes into the production of oleochemicals. Although small in percentage, the oleochemicals industry is an important cluster due to its ability to add value. "Oleochemicals" refer to chemicals derived from natural oils and fats of both plant and animal origins. Basically, oleochemicals refer to the fatty acids and glycerol derived from the splitting of the triglyceride structures of oils and fats. However, they also include those derivatives derived from the subsequent modification of the carboxylic acid group of the fatty acids by chemical or biological means, and other compounds obtained from further reactions of these derivatives. Oleochemicals are often categorized into basic oleochemicals such as fatty acids, fatty methyl esters, fatty alcohols, fatty amines and glycerol, and their further downstream derivatives obtained from further chemical modifications of these basic oleochemicals as depicted. Basic oleochemicals and their derivatives are used in variety of applications some of which include soaps and detergents, cosmetics and personal care products, lubricants and greases, drying oil, surface coatings and polymers, and biofuels. In theory, oleochemicals can replace petrochemicals in all their applications. The increase usage of oleochemicals is attributed to several factors such as the facts that oleochemicals are derived from renewable resources, as compared to petrochemicals which are obtained from exhaustible or non-renewable petroleum. Secondly, products derived from oleochemicals are more readily biodegradable and hence do not pose a threat to the environment and also products derived from petroleum sources use more energy and cause higher emissions of such pollutants as NO, SO, CO and hydrocarbons. Depleting resources created worldwide interests to find substitutes to diesel and petroleum and methyl ester has been identified as one of the possible substitutes for diesel. Palm oil is one of the most competitive oils that can be used to produce biodiesel and Malaysia issued many biodiesel licenses. While this created worldwide worry over the over-supply of glycerine, this new development also created a new opportunity for the oleochemicals industry. This paper will discuss thoroughly the new opportunities in the use of saturated methyl ester – the by-product from the biodiesel industry – for the production of anionic surfactant MES (Methyl Ester Sulfonates). The over supply of glycerine created interests to find new uses for glycerine as well to substitute other polyhydric alcohols in various applications. Alternative uses and new derivatives of glycerin carried out such as in the area of polyurethane (as replacement of petroleum based polyols), polyglycerine and polyglycerine esters (to be used in cosmetic applications) will be discussed.



INTRODUCCIÓN

Antes de iniciar mi presentación, deseo agradecerles a los organizadores (Cenipalma y Fedepalma), por esta invitación. Es la primera vez que vengo a Colombia, y me ha gustado mucho este país.

Mi conferencia se referirá a la oleoquímica en general, la situación de esta industria en Malasia y sus nuevas oportunidades, lo mismo que al biodiésel y a la forma como éste se relaciona la oleoquímica. También hablaré sobre los nuevos usos de metil éster y de la glicerina.

Los oleoquímicos son químicos que provienen de aceites y grasas naturales, tanto de origen vegetal

como animal. Los básicos son: metil éster, alcohol, aminas, ácidos grasos y glicerol (Figura 1), que se procesan para obtener los oleoquímicos derivados (Figura 2).

Acompañada de incentivos gubernamentales, en Malasia la industria oleoquímica se desarrolló debido a la disponibilidad de materia prima que le ofrece la industria palmera en cuanto al suministro de moléculas de C12-C14 y de C16 y C18 en los aceites y los ácidos láuricos y los aceites de palma -cuya composición es similar a la del sebo-, y de palmiste -que se asemeja al de coco.

La Figura 3 muestra el proceso de la oleoquímica en Malasia para producir ácidos grasos, glicerina, ésteres

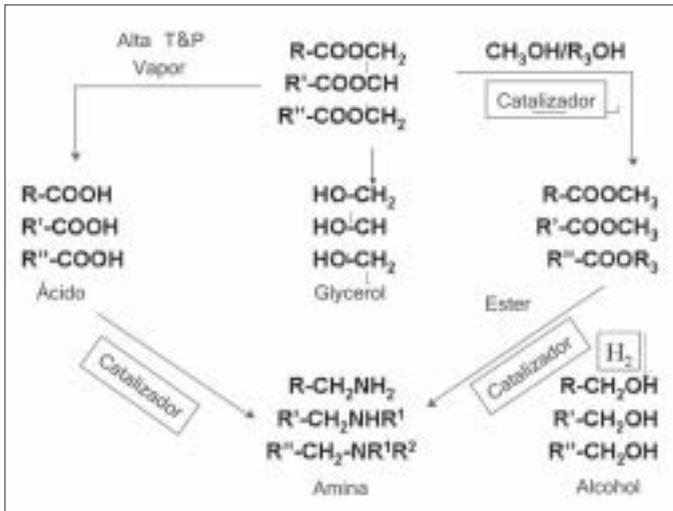


Figura 1. Ruta de transformación del aceite hacia la oleoquímica.

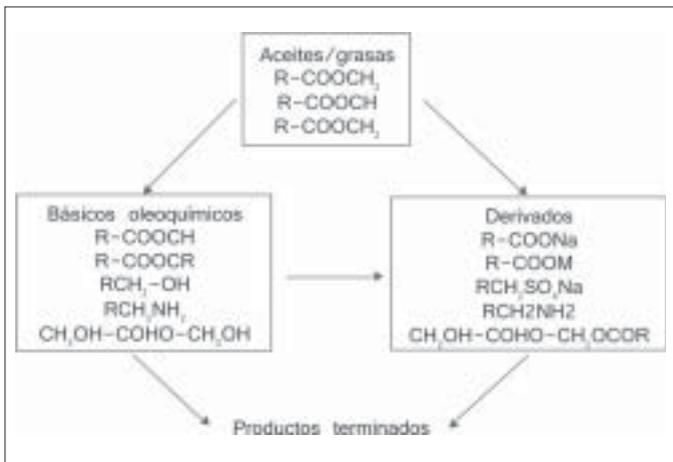


Figura 2. Básico, derivados, productos.

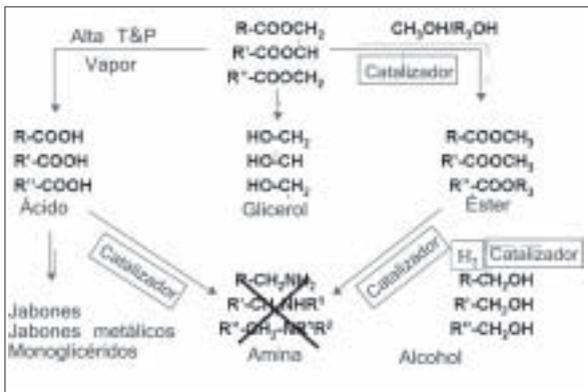


Figura 3. Industria oleoquímica en Malasia.

y alcohol graso; no hay producción de aminas en el país. Sin embargo, parte de esa industria se ha movido hacia arriba o hacia abajo para la producción de monoglicéridos y jabones. Hoy día hay 17 compañías operando con capacidad hasta de 2 millones de toneladas; el año pasado se operó a capacidad total. Se espera que el año entrante tres compañías más se sumen al proceso.

La Tabla 1 muestra los productos fabricados en Malasia. Entre los destilados están los ácidos grasos, los ésteres grasos y los alcoholes grasos. De la transformación del aceite de palmiste se obtienen ácidos y ésteres grasos; los primeros, que son hidrogenados, pueden ser sometidos a doble o triple prensado. También se obtienen otras fracciones de los ácidos grasos (AG) y metil ésteres grasos (MEG) de las fracciones C12-C14 y C16-C18 y, además, se obtienen los cortes puros en forma de AG, ésteres grasos o alcoholes grasos.

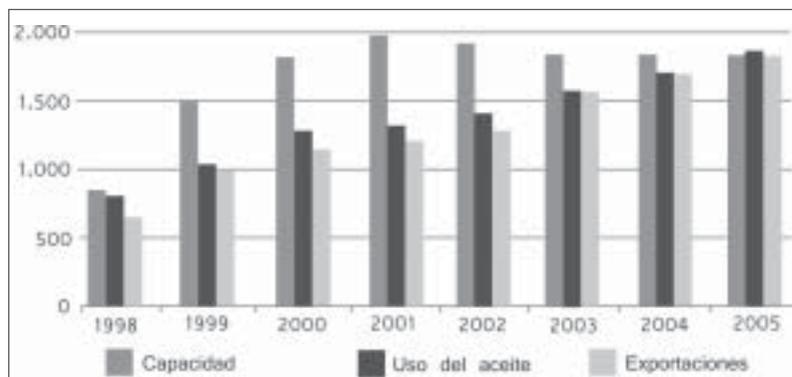
En la actualidad, la industria oleoquímica malasia utiliza el 60% del aceite de palmiste que se produce en el país y sólo el 5% del aceite de palma nacional. La idea es ampliar la gama de aplicaciones para este último, inclusive por encima de los basados en aceite de palmiste, y justamente hacia eso está apuntando la investigación en el MPOB.

Con todo, las exportaciones de la industria oleoquímica malasia han aumentado en los años recientes; en 2005 alcanzaron los US\$5.000 millones (Tabla 2 y Figura 4).

Tabla 1. Productos de la oleoquímica básica malasia			
	Ácidos grasos	Ésteres grasos	Alcohol graso
Destilado	✓	✓	✓
Fraciones del aceite de palmiste	✓	✓	✓
Hidrogenado, doble, triple prensado y grado industrial	✓	✓	✓
C12-C14, C16-18	✓	✓	✓
Cortes puros - C6...C18	✓	✓	✓

**Tabla 2.** Exportaciones malasia de oleoquímicos (t)

Oleoquímicos	2000	2001	2002	2003
Ácidos grasos	492.998	534.654	593.467	710.886
Alcoholes grasos	189.246	176.562	209.244	287.914
Metil ésteres	190.778	190.948	168.205	193.999
Glicerina	143.458	161.434	159.372	188.048
Aminas ácidas	115	307	433	
Jabones suaves	120.717	134.861	139.191	186.583
Otros	559	557	449	810
Total	1.137.871	1.199.323	1.267.316	1.568.329

**Figura 4.** Exportaciones de la industria oleoquímica malasia.

BIODIÉSEL Y OLEOQUÍMICA

Existen muchos biocombustibles que se pueden utilizar; por ejemplo, el aceite en sí, ya sea procesado o crudo, e inclusive usado. También los metil ésteres y el combustible de la biomasa.

En Europa se han identificado metil ésteres para hacer un sustituto idóneo del diésel o para mezclarlo con él. Pero también hay otros países, incluido Malasia, que lo están haciendo.

Cuando preparé esta diapositiva (Tabla 3), el número de solicitudes de licencias para la producción de biodiésel en Malasia era de 98 y había aprobadas 42, con una capacidad de 3,9 millones de toneladas. En este momento, ya se han aprobado 52 licencias, con lo cual esa capacidad supera los 5 millones de toneladas (Tabla 3).

Si se espera que Malasia produzca biodiésel para la exportación, especialmente a los países europeos, es necesario despojar al aceite de palma

de su fracción saturada, para poder obtener un producto que cumpla con las especificaciones por ellos establecidas.

La estrategia del MPOB consiste en tomar aceite crudo de palma y, mediante la transestrificación o esterificación, producir metil éster crudo o glicerina cruda, pasarla por el proceso de destilación para producir biodiésel y, de paso, recuperar vitaminas crudas E y A.

Sin embargo, para acceder al mercado europeo, es necesario fraccionar para poder tener el biodiésel para las condiciones de invierno y, en este caso, obviamente, hay que remover los metil ésteres saturados.

En definitiva, de todo este proceso para la producción de biodiésel se obtienen dos subproductos: glicerina cruda y metil éster insaturado. De hecho son tres, si se cuentan las vitaminas E y A. El metil éster y la glicerina también son productos de la oleoquímica.

En Malasia, con el aumento en la producción de aceites de palma y de palmiste, y los usos adicionales que se les han encontrado, el precio podría bajar y afectar la economía de las dos industrias, es decir, la del biodiésel y la de la oleoquímica. Por eso las investigaciones se centran en encontrar la forma de agregarle valor a los subproductos producidos por ambas. Se están analizando usos para los metil ésteres saturados, porque el biodiésel de invierno (que utiliza metil éster insaturado) es de alta demanda.

De manera que los análisis apuntan a la utilización de estos metil ésteres saturados en la producción de surfactantes aniónico, no iónico y catiónico. Mi

Tabla 3. Estado de las licencias para la producción de biodiésel en Malasia

Estatus	#	Capacidad Millones de t	Materia prima (millones de t)		
			APC	PPO	PPO/APC
Aprobadas	42	3,9*	1,65	2,12	0,21
Recomendadas	7	0,79	0,3	0,49	0
En estudio	49	5,8	2,34	2,9	0,6
Total	98	10,5	4,3	5,5	0,8

presentación solo se concentrará en uno de esos usos, el de los surfactantes aniónicos, y es el del metil éster sulfonado (MES), materia prima para la producción de detergentes (Figura 5).

En el MPOB se inició esta investigación en 1987 y en el año 2001 se adquirió una planta piloto para demostrar los aspectos técnicos y económicos de la producción de MES. En el proceso se hidrogena el metil éster (ME) - para llegar a un valor de yodo inferior a 0,5- que luego es sulfonado, blanqueado, neutralizado y secado. El resultado es un MES de buen color y actividad como surfactante.

La Figura 6 muestra la planta piloto del MPOB. Primero se genera SO3 que reacciona con el metil éster (sulfonador) y pasa a tres sistemas de digestión, después al blanqueador (para reducir el color), luego al neutralizador (para neutralizar el surfactante) y por último al secador de tubo turbo.

Lo cierto es que Malasia es un país pequeño y una planta de metil éster sulfonado es suficiente para satisfacer las necesidades internas. De manera que si se va a producir para la exportación, tiene que ser de buen valor. Se ha probado que el desempeño de MES es bueno, con muy buena detergencia (especialmente de C16 a C18), lo cual es de suma importancia, porque ello significa que puede obtenerse del aceite de palma y no necesariamente del de coco, que en nuestro país es más costoso.

De otra parte, el MES tiene una muy buena tolerancia a la dureza del agua, buena sinergia

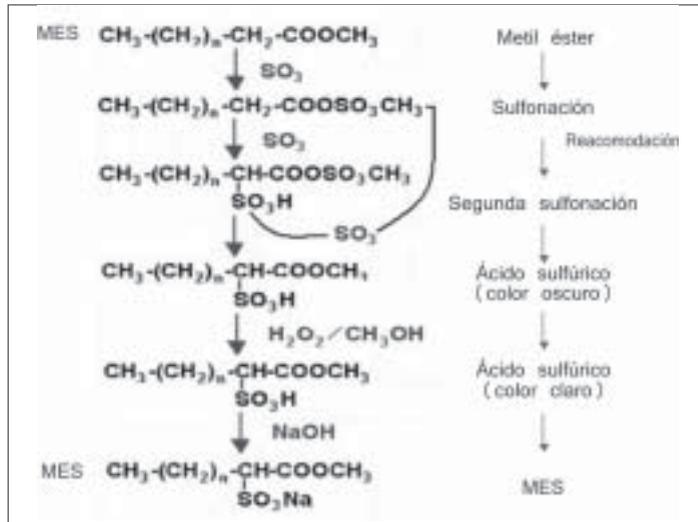


Figura 5. Química del MES.

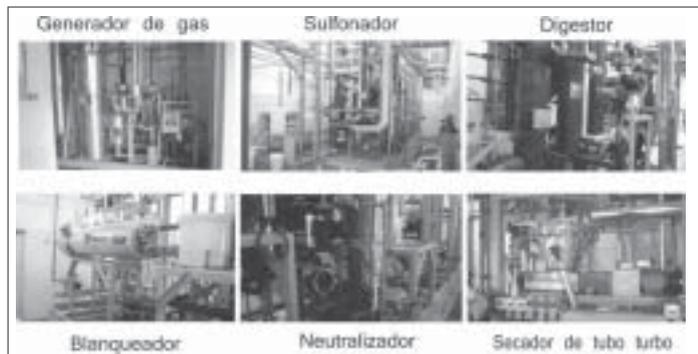


Figura 6. Planta piloto de MES del MPOB (20 kg/hora) (Tecnología Chemithon).

con el jabón y como aditivo del jabón, y un buen poder de solubilización; además tiene buenas características como degradación. Comparado con el surfactante regular (alquil benceno lineal - LAS) usado por la industria de aseo, el metil éster sulfonado (MES) tiene mejor desempeño.

En las figuras 7 y 8 se indica la detergencia y la tolerancia a la dureza al agua del MES; Del C12 a C18 le va mucho mejor que a los otros surfactantes.

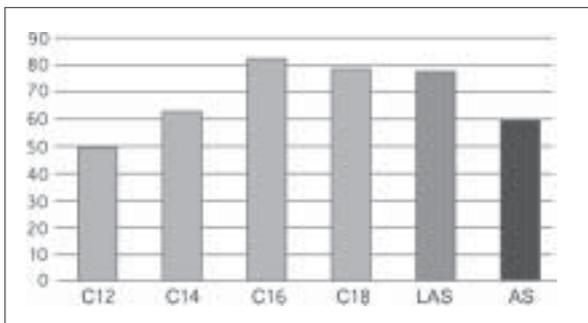


Figura 7. Detergencia del MES.

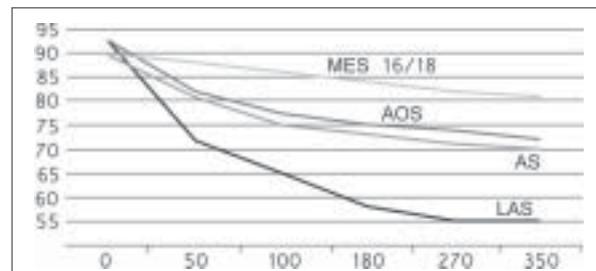


Figura 8. Detergencia y tolerancia al agua.



Por otro lado, las evaluaciones para medir la tolerancia de los sentidos al MES muestran que irrita de forma moderada los ojos, y que no irrita la piel (figuras 9 y 10).

Las características de biodegradación del MES son algo mejores que las del LAS (Figura 11).

La ecotoxicidad de MES depende de la longitud de la cadena y, al comparar este parámetro para los tipos de MES (C16-C18) con el LAS, se encuentra que son similares. Sin embargo, cuando se habla del límite

de concentración de toxicidad, se encuentra que la del MES es menor (Figura 12 y Tabla 4).

Un problema del MES es que no puede ser secado por rocío (proceso que se utiliza hoy en la industria); la forma apropiada de hacerlo es moliendo el MES y luego agregar unos aditivos al sistema, lo cual permite reducir el detergente (de alta densidad).

Si se quiere producir líquido, se tiene que mezclar con otros ingredientes. La Figura 13 es un ejemplo de los detergentes disponibles en Malasia (basados en LAS), cuyo desempeño ha sido comparado con el del MES.

En lo relacionado con los precios, se ha empezado a ver el aumento significativo de los de los productos derivados del petróleo que se requieren para producir surfactantes. La Figura 14 y la Tabla 5 muestran los precios y los costos de LAB (dodecil benceno lineal), que es la base para la producción de LAS (alquil benceno sulfonado lineal).

Se compararon los costos de producción de LAB (para producir LAS) con el de MES. Los primeros son de entre US\$1.000 y US\$1.072/tonelada. Mientras tanto, los del metil éster están en el rango de US\$700 a US\$800, lo que implicaría un costo anticipado para MES de entre US\$755 y US\$830. Ahora bien, LAS viene generalmente 95% activo,

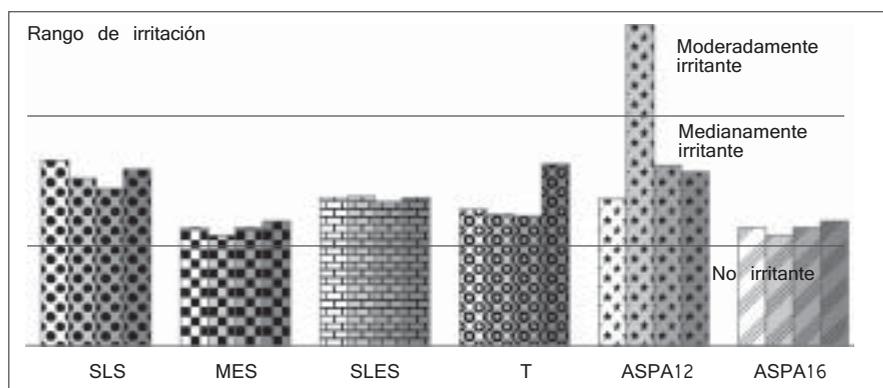


Figura 9. Irritación ocular de algunos surfactantes.

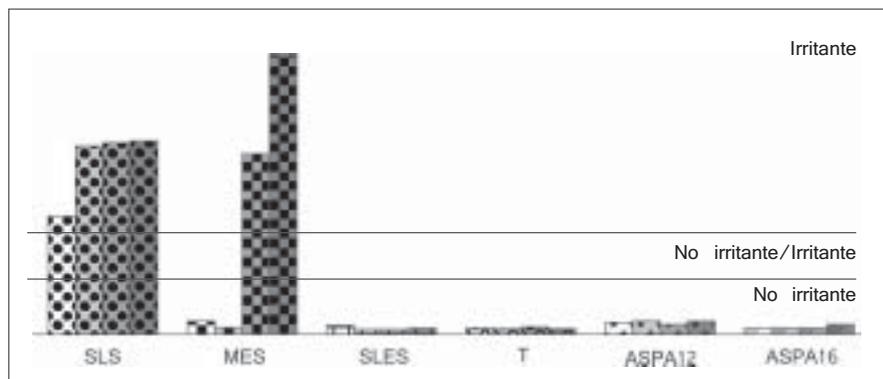


Figura 10. Irritación dérmica de algunos surfactantes.

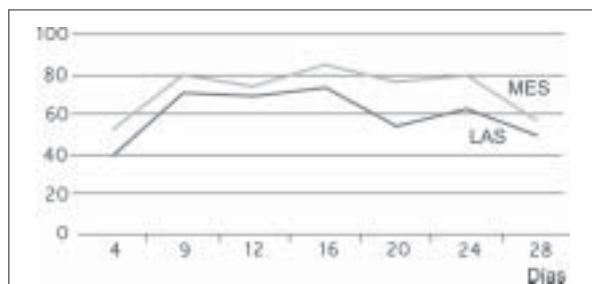


Figura 11. Biodegradación del MES vs. LAS.

Muestra	LC ₅₀ (MG/L)
MES C12	298
MES C14	94
MES C16	1,3

Fuente: Masuda Lion Corporation

Figura 12. Ecotoxicidad del mes.

Tabla 4. Ecotoxicidad del MES.

Muestra	Especie de Prueba	LC60 (mg/L)	NOEC (mg/L)	LOEC (mg/L)
MES	Rainbow Trout	0,42 (96 hr)		
LAS	Rainbow Trout	2,3 (96 hr)		
MES	Daphia magna	0,45 (48 hr)		
LAS	Daphia magna	6,09 (48 hr)		
MES	Selenastrum capricornutum	17,48 (72 hr)	10,24	26,60
LAS	Selenastrum capricornutum	21,56 (72 hr)	2,43	8,10

Fuente: Razmah Ghazali (EP 024/2002VIVA Report).

mientras MES viene 85% activo. En definitiva, MES es más económico que LAS.

En cuanto a la tecnología para la producción de MES o metil éster sulfonado está disponible la de las compañías proveedoras Chemithon, Ballestra, Stepan de Estados Unidos y Lion Corporation de Japón.

Tabla 5. Comparación de costos MES vs. LAS

	LAS	MES
Materia prima	LAB	ME
Costo de la materia prima (US\$/t)		
EE.UU.	1.300	700
China	1.350	↓
India	1.250	800
Costo anticipado	1.000	755 (852)
	↓	↓
	1.072	830 (937)

El año pasado, el MPOB colaboró con una compañía en China para la producción de MES y se pudo cumplir con sus especificaciones. Luego de este ensayo fue posible encontrar un socio malasio con el que la entidad firmó un memorando de entendimiento el 25 de julio de 2006 (participaron Golden Hope Malasia Oleochemicals, MPOB y China Lonkey). Las compañías independientes están colaborando para producir metil éster y se espera que este sea un subproducto del biodiésel, porque Golden Hope lo producirá para ese biocombustible y se lo ofrecerá a China Lonkey para la producción de MES.

Nuevos usos de la glicerina

En 1999 solamente 7% de la glicerina producida en el mundo venía del biodiésel, no obstante, en 2004 este porcentaje había aumentado a 18%. De manera que es imperativo encontrarle a este producto nuevos usos, para que sus precios no caigan, como lo han estado haciendo de manera drástica. Por supuesto, algo bueno es que cuando hay oferta y el precio baja, la gente se estimula a utilizar más el producto. Uno de los usos de la glicerina que está en investigación es el de los polioles. Se encuentran compañías utilizando 1,3 propanodiol y 1,2 propanodiol y también

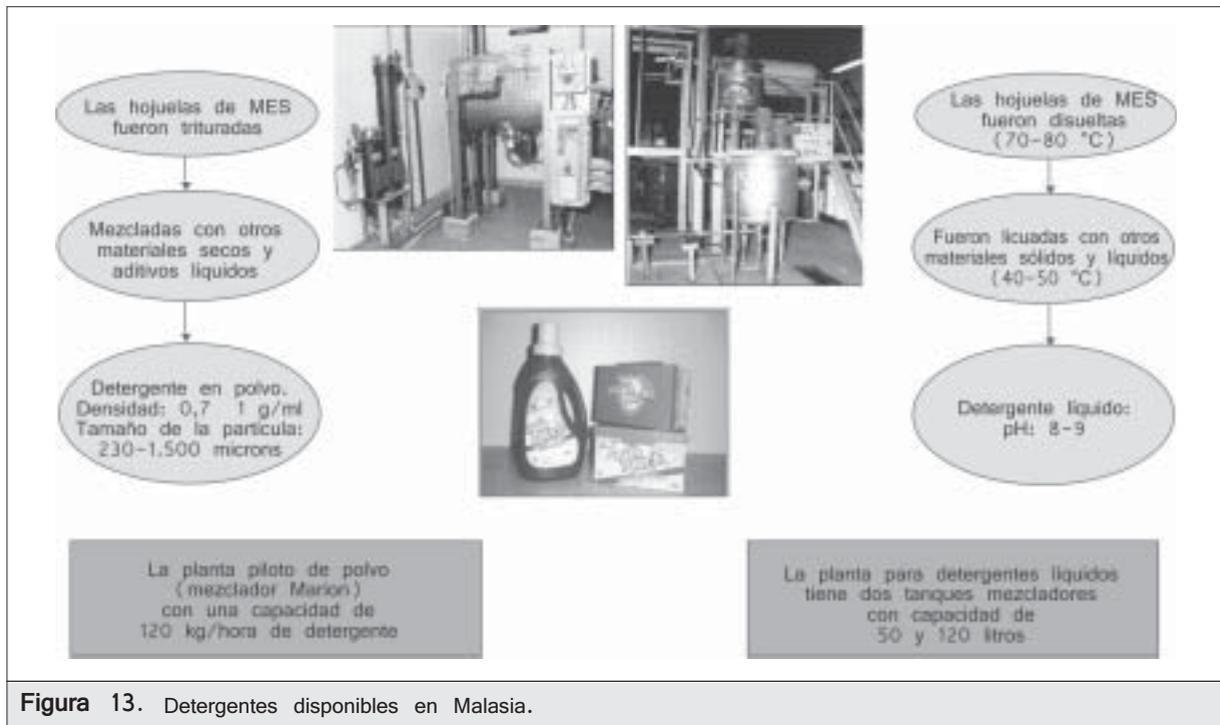
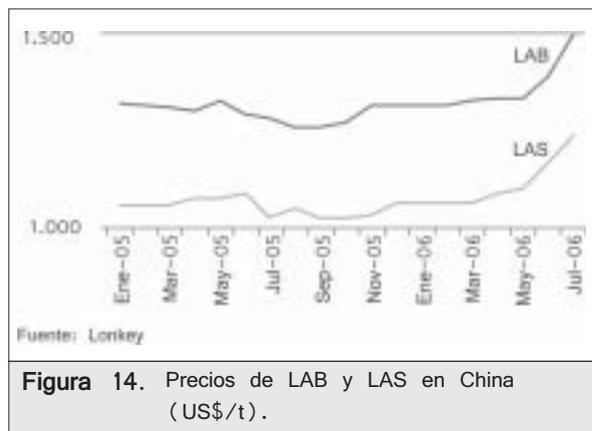


Figura 13. Detergentes disponibles en Malasia.



glicerol y dibutoxyglicerina (un aditivo en la industria de los combustibles).

En el MPOB se empezó a ver las maneras de utilizar poliglicerina, porque cuando hicimos esta investigación solo había una compañía en el mundo que podía producirla. Así que desarrollamos un proceso de micro tecnología que es mucho más rápido, para hacerlo en cosa de 30 minutos. (El proceso tradicional funciona mediante calentamiento y termohidratación, lo que supone muchas horas para obtener el producto).

La poliglicerina se utiliza para producir ésteres de poliglicerina y surfactantes no iónicos que se utilizan en alimentos, cosméticos, y en la industria farmacéutica y textil (como lubricante de textiles).

Otro producto de la glicerina son los complejos de glicerol metálicos. Se han considerado diferentes tipos de metales, pero hasta ahora los que se han investigado en el MPOB han resultado ser tóxicos, con excepción del zinc, que se mostró como un buen ingrediente activo en los productos cosméticos.

NUEVAS OPORTUNIDADES

En el MPOB se ha identificado el poliuretano como la nueva oportunidad en usos del aceite de palma distintos de la alimentación. Este producto se obtiene al hacer reaccionar polioliol con isocianatos y agregar diferentes tipos de aditivos.

De los dos ingredientes que se requieren para la producción del poliuretano, el polioliol es el único que puede derivarse de aceites y grasas, así que se están estudiando formas de producirlo a partir del aceite de palma y, a mediados de los noventa, se logró desa-

rollar un proceso exitoso. Este pasa por la epoxidación para producir aceite epoxidado, que se hace reaccionar con alcoholes polihídricos para producir polioliol. El MPOB también pudo formular un polioliol para producir materiales que se pueden utilizar como tapetes en los automóviles.

Recientemente se desarrolló en el instituto otro tipo de polioliol usando los subproductos que utiliza la industria oleoquímica. Se tomó ácido oleico, que se deriva del aceite de palma, se hizo reaccionar con la glicerina para obtener un producto llamado "glimo" que pasó por el mismo tipo de proceso para obtener un producto que se conoce como "polimode" (un polioliol que se puede utilizar para la producción de adhesivos y para revestimientos). Para adhesivos en realidad se ha evaluado cómo utilizar este polioliol en la producción de fibras de mediana densidad y para tablas. Aunque el proceso está bien, se ha encontrado que el adhesivo no se puede distribuir de forma adecuada en el MDF [un tipo de tabla], por lo que se ha debido mejorar; sin embargo, si se empleara el adhesivo como tal, se obtendría una excelente adhesión.

Como les mencionaba anteriormente, se puede utilizar el polioliol desarrollado en Malasia ya sea como adhesivo o como revestimiento, aunque en estos se deberán hacer más modificaciones. En primer lugar, aumentar el peso molecular y, luego, disminuir la viscosidad.

El desempeño de nuestro revestimiento con base en palma aceitera –con estabilizador UV e inclusive sin él– es excelente. Comparado con el producto de alta calidad disponible en Alemania, después de 2.000 horas de irradiación y de dos años de haber estado expuesto a las condiciones ambientales, se ha conservado bastante bien. También se ha evaluado el recubrimiento de acuerdo con el estándar y cumple con las características requeridas.

En resumen, el de palma es un aceite muy importante en el mercado de los aceites y las grasas; es bastante versátil y tiene múltiples aplicaciones posibles, algunas de las cuales compiten con lujo con los productos basados en petróleo -tanto en desempeño como en costos. El aumento de este último combustible ha sido una oportunidad para los productos oleoquímicos, y ejemplo de resaltar entre ellos son el MES y el polioliol.