

Principales tecnologías para la elaboración de oleoquímicos a partir de los aceites de palma y de palmiste

Primera parte: Tecnología para la producción de oleoquímicos básicos

Main Technologies for Production of Oleochemicals from Palm Oil and Palm Kernel Oil

First Part: Technology for Production of Basic Oleochemicals

**Diana I. Jaimes M.,
Carlos A. Romero P.,
Paulo C. Narváez R.¹**

Resumen

En este artículo se presenta un resumen de las tecnologías disponibles para la producción de oleoquímicos básicos, fruto de la recopilación de la información en libros, artículos y patentes. En primera instancia se describen las tecnologías que permiten obtener, a partir de los aceites de palma y de palmiste, ácidos grasos y ésteres metílicos, en donde el subproducto más importante es el glicerol. Finalmente, y teniendo en cuenta que tanto los ácidos como los ésteres metílicos son materia prima para la producción de alcoholes grasos y aminas, se describen los procesos para la producción de estos oleoquímicos.

Summary

In this paper, a summary of the available technologies for the production of basic oleochemicals is presented, as a result of the compilation of the available information in books, articles and patents. In first instance, the technologies to obtain fatty acids and methyl esters, starting from the palm oils and palmist, are described. Finally, and keeping in mind that not only acids but also the methyl esters are raw materials for the production of fatty alcohols and amines, the processes for the production of these oleochemicals are also described.

Palabras Clave

Oleoquímica, ácidos grasos, ésteres metílicos, alcoholes grasos, aminas grasas, aceite de palma, aceite de palmiste, glicerol

1. Departamento de Ingeniería Química - Universidad Nacional de Colombia.
Recibido: 5 de Febrero de 2003. Aprobado: 8 de octubre de 2003

Introducción

La industria química nacional debe ser un sector que fortalezca y estimule el crecimiento de la economía colombiana. Es por esto que aprovechar materias primas disponibles como los aceites de palma y de palmiste para la producción de oleoquímicos, puede equilibrar la balanza comercial negativa que tienen estos productos en el país.

La productividad y su comercialización, la tendencia de la demanda y las proyecciones del mercado muestran a la "industria oleoquímica" como una oportunidad para el desarrollo nacional de la comercialización de los productos derivados de los aceites de palma y de palmiste. En Colombia las expectativas ante las posibilidades de transformación de los aceites de palma y de palmiste son grandes, más aun si se tiene en cuenta que el país se encuentra en un proceso de renovación y ampliación del área sembrada, con lo cual se espera que en pocos años haya un exceso de aceite de palma y de palmiste que bien podrían ser usados en la elaboración de productos oleoquímicos, teniendo en cuenta que su uso está limitado actualmente a la industria de aceites comestibles (90% de la producción nacional de aceite crudo de palma) y en contados casos a la industria de producción de jabones (10%) (Jaimes, Romero, 2003).

Tecnología para la producción de oleoquímicos básicos

Existen cuatro clases de oleoquímicos básicos: los ácidos grasos, los ésteres metílicos, los alcoholes grasos y las aminas grasas. El glicerol se puede adicionar a esta lista, puesto que es un subproducto en muchas de las reacciones para la producción de oleoquímicos básicos. Los procesos de transformación de los aceites de palma

y de palmiste a productos oleoquímicos básicos son relativamente fáciles, siendo las principales rutas de transformación la hidrólisis y la transesterificación (Cuéllar, 2000).

Ácidos grasos

Los ácidos grasos son las moléculas base para la generación de los productos oleoquímicos comerciales más importantes. La molécula está compuesta de una cadena alquílica de 12 a 22 átomos de carbono y el grupo ácido orgánico (-COOH). La cadena alquílica es la parte no polar, o hidrofóbica y el grupo ácido es la parte polar o hidrofílica de la molécula (Mariwala, 1998). Los ácidos grasos más representativos en el aceite de palma son el palmítico y el oléico, mientras que en el aceite de palmiste el más representativo es el láurico.

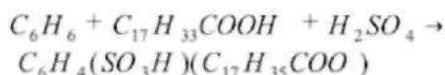
Producción de ácidos grasos

Existen dos rutas para la producción de ácidos grasos: a partir de los aceites y de los ésteres metílicos. Los ácidos grasos se producen a partir de los aceites de palma y de palmiste por hidrólisis catalizada por ácidos minerales y orgánicos, y mediante hidrólisis enzimática (Jaimes, Romero, 2003).

- *Hidrólisis con reactivo Twitchell.* En este proceso, la hidrólisis se realiza a presión atmosférica por lotes, en reactores de acero al carbón recubiertos, o en acero inoxidable. El aceite se calienta previamente con 0,1 - 0,2% de ácido sulfúrico diluido, para purificarlo de albuminoides y otras impurezas, las cuales neutralizarían o incluso envenenarían los catalizadores si no se remueven. Posteriormente, se carga el reactor con el aceite, 25 - 50% de agua, 0,75 - 1,25% del reactivo Twitchell y 0,2 - 1% de ácido sulfúrico, precalentados a 100 °C (los porcentajes se refieren a 100% de aceite en peso). La reacción ocurre entre 115 — 120°C, con agitación continua, du-

rante 12 a 48 horas y con vapor como medio de calentamiento.

La operación suele realizarse en dos o tres etapas para reemplazar las aguas ricas en glicerol, por agua fresca o menos contaminada de operaciones anteriores y así lograr un mayor grado de hidrólisis (del 90 al 95%). Finalmente, los ácidos grasos se lavan en caliente con agua fresca, retirándoles así el catalizador y el ácido sulfúrico. Luego se destilan al vacío y se cristalizan (Huy, 1996; Ullmann, 1998). Los reactivos de Twitchell son el producto de la reacción de un ácido graso, generalmente oléico, con benceno, naftaleno o fenol y ácido sulfúrico, a temperatura inferior a los 30°C.



Otras modificaciones más activas de este catalizador se hacen con *m*-xileno, *p*-cimeno, ciclohexilnaftaleno, octahidroantracenosulfónicos o del tipo Kantakt, producto de la sulfonación de los derivados del petróleo (Austin, 1998; Sarria, 1991).

- *Hidrólisis ácida por lotes a presión media.* En este proceso la hidrólisis se realiza a una presión de 90 - 145 psi, en autoclaves de cobre o acero inoxidable. La temperatura de reacción es de 150 - 175 °C, con un tiempo de reacción entre 5-10 horas, utilizando catalizadores como óxidos de cinc, calcio o magnesio al 1,2%, o jabones de estos dos metales. Se alcanzan porcentajes de hidrólisis del 85 - 98%, con un porcentaje de glicerol en la fase acuosa del 10 - 15%. Se requiere de varias etapas para aumentar el grado de hidrólisis y de pretratamiento del aceite con ácido sulfúrico (Austin, 1998).

- *Hidrólisis ácida por lotes a alta presión.* En este proceso la hidrólisis se realiza en autoclaves de cobre o acero inoxidable. La temperatura y la

presión de trabajo son 240°C y 495 psi respectivamente, y el tiempo de reacción es de 2 - 4 horas. La reacción se lleva a cabo sin el uso de catalizadores, alcanzando un grado de hidrólisis de 85 - 98%, con un porcentaje de glicerol en la fase acuosa del 10 al 15%. El grado de hidrólisis depende del número de etapas del proceso, y se requiere pretratamiento del aceite con ácido sulfúrico (Austin, 1998).

- *Hidrólisis continua en contracorriente.* Este proceso de separación continua en contracorriente, emplea una temperatura entre 250 y 260 °C y una presión de 750 psi. Con un tiempo de residencia de tres horas aproximadamente, se puede lograr una conversión del 98 al 99% de los triglicéridos en ácidos grasos. El agua dulce que se obtiene tiene entre 12 - 20% de glicerol. Una de las principales ventajas de este proceso es que los ácidos grasos no requieren purificación, aunque es posible producir ácidos de alta pureza mediante destilación o fraccionamiento adicional (Lurgi, 1991; Ong *et al*, 1990). En la Figura 1 se observa la reacción de hidrólisis de un compuesto graso.

- *Hidrólisis enzimática.* Este proceso se lleva a cabo en un reactor con células inmovilizadas, en dos fases, utilizando la lipasa que produce el microorganismo *Candida rugosa* como catalizador biológico y oleína de palma como substrato (Linfield, *et al*, 1984; Ullmann, 1988). La temperatura a la cual se realiza el proceso es de 45°C, a pH 7 y presión atmosférica. Se requiere la activación de la enzima con sulfato de magnesio. Después de 24 horas se alcanza un grado de hidrólisis de 82% (Aran *et al*, 2000).

- *Hidrólisis de ésteres metílicos.* Es un proceso de doble reacción, en donde inicialmente se producen ésteres metílicos a partir del aceite y luego se hidrolizan para obtener así los ácidos

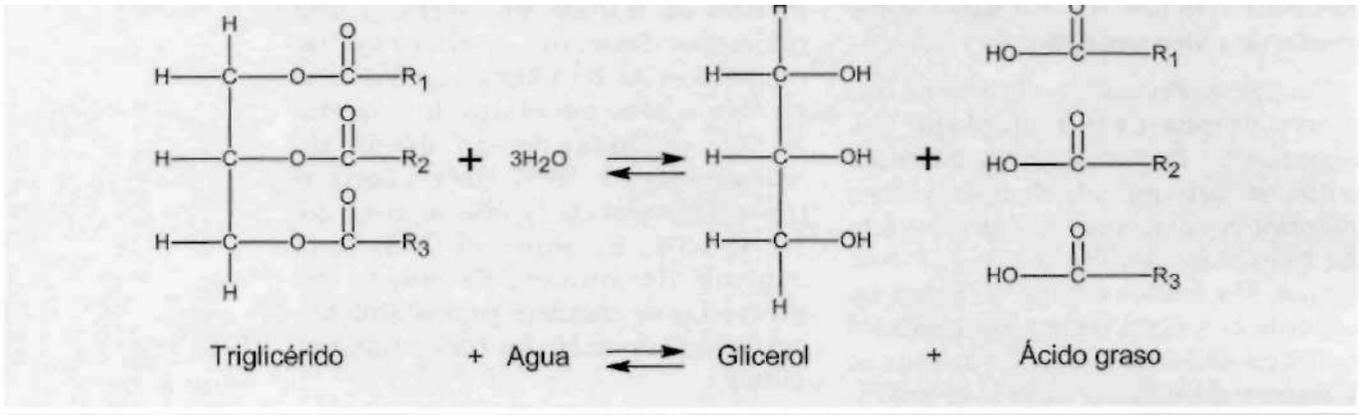


Figura 1 Hidrólisis de un compuesto graso

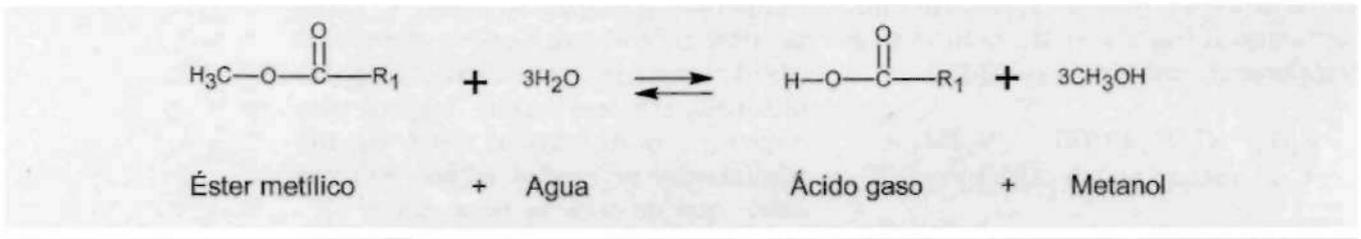


Figura 2 Hidrólisis de un éster metílico

grasos (Figura 2). La hidrólisis de los ésteres metílicos se lleva a cabo en presencia de un catalizador ácido. Procter & Gamble patentó el uso de un catalizador con propiedades de superficie activa y estable al calor y al agua, tal como el ácido alquil bencen-sulfónico (Labsa), que mejora el contacto entre el agua y el éster. La hidrólisis consta de dos pasos: primero, la mezcla de proporciones específicas del éster metílico, agua y el catalizador para formar una sola fase de reacción; segundo, el calentamiento de la fase de reacción a una temperatura de 70 a 110°C. Las proporciones de la mezcla de agua a éster es al menos de 1:1. El tiempo de reacción es de 2 a 6 horas. Otro proceso de hidrólisis de los ésteres metílicos desarrollado por esta misma firma utiliza el ácido acético como catalizador y condiciones de temperatura y presión elevadas (700 psi y 250 °C). Después de la hidrólisis los ácidos

grasos se purifican mediante destilación y se separan por destilación fraccionada (Gibson, 1996). El proceso de metanolisis se mencionará más adelante en la producción de ésteres metílicos.

- *Hidrogenación de ácidos grasos.* Este proceso es un paso importante para la producción del ácido esteárico, se lleva a cabo a una temperatura entre 400 y 450°C, y emplea por lo general níquel como catalizador. La hidrogenación catalítica comprende los siguientes pasos: disolución del hidrógeno en el aceite, difusión del hidrógeno a través de la superficie catalítica, adsorción del hidrógeno sobre la superficie catalítica, disociación del hidrógeno, adsorción del aceite sobre el lecho catalítico y descomposición activa del complejo Ni - H₂ - aceite, desorción del aceite hidrogenado y difusión del producto hidrogenado fuera de la superficie catalítica. Existen diferentes tipos de

reactores tales como el reactor tipo lazo, el cual tiene un sistema que ayuda a incrementar la solubilización del hidrógeno en la superficie catalítica, reactores de tanque agitado, presurizado a 50 bar, dotados con sistemas de dispersión de gas, enfriamiento y calentamiento, y un medio de agitación, y reactores de lecho fijo (Murthy Chan, 1993).

En la Tabla 1 se muestran las principales tecnologías para la obtención de ácidos grasos.

Aplicaciones de los ácidos grasos

Los aceites de palma y de palmiste contienen prácticamente toda la gama de ácidos grasos, razón por la cual encuentran aplicaciones en diversos campos. A continuación se detallan las aplicaciones directas de cada uno de los principales ácidos grasos que pueden obtenerse a partir de estos aceites.

- *Ácido esteárico.* Se utiliza en la elaboración de PVC rígido y PVC plástico, en la transformación de plásticos como lubricante y desmoldeante, como agente auxiliar para la elaboración de polímeros, provee estructura en la elaboración de jabones en barra, es la molécula iniciadora en el proceso de vulcanización de llantas, se emplea en la elaboración de jabones metálicos, en la industria del papel y tiene aplicaciones en la fabricación de pólvora y en la industria minera (www.stepan.com). Provee buena compactación, largo tiempo de combustión y no produce humo en la fabricación de velas, confiere propiedades de espuma a shampoos, es emulsificante para cosméticos y farmacéuticos, aumenta el punto de fusión en compuestos para el curtido y es impermeabilizante en la industria del cemento (Cala, 1999).

Ácido láurico. Se emplea en la fabricación de betainas, en la elaboración de productos de cuidado personal, jabones metálicos, surfactantes

y en la fabricación de pólvora (www.stepan.com).

- *Ácido oléico.* El ácido oléico se incorpora a muchos productos de cuidado personal como: cremas de afeitar, cremas para manos y cuerpo, desmaquilladores, bases para la cara, sombras, labiales, tinturas para el cabello y shampoo, entre otros. Se emplea en la industria de metales, en la industria del papel, en la fabricación de esteres de sorbitol, en la elaboración de surfactantes, en la producción de jabones - oleatos, en la vulcanización del caucho tanto natural como sintético (con el fin de optimizar la utilización del azufre). En la industria del plástico se emplea como suavizante y plastificante cuando se mezcla con el caucho para facilitar el manejo durante el mezclado, calandrado extrusión y vaciado. Además, es un excelente repelente de agua (www.uniquema.com).

- *Ácido palmítico.* Se utiliza en la preparación de jabones metálicos, en la fabricación de velas, en la elaboración de productos de cuidado personal y cosméticos (www.stepan.com).

Esteres metálicos

Los ésteres metálicos tienen menor punto de ebullición y son menos corrosivos que los ácidos grasos, y los procesos de producción se realizan a temperaturas y presiones bajas o moderadas. Como consecuencia de lo anterior, han ganado importancia como materia prima para la producción de oleoquímicos derivados, en detrimento de los ácidos grasos, aunque estos últimos siguen siendo "la puerta de entrada a la industria oleoquímica" (Basiron, 2000). De igual modo, los ésteres metálicos figuran como una importante alternativa para la sustitución del diesel, lo que ha impulsado el desarrollo de nuevas y mejores alternativas para su producción.

Tabla 1 Características de las tecnologías disponibles para la producción de ácidos grasos

Tecnología	Temperatura (°C)	Presión (psi)	Tiempo de reacción (horas)	Catalizador	Grado de hidrólisis (%)	Características del proceso y los equipos
Proceso Twitchell (Ullman, 1988)	115 – 120	14,7	12 – 48	$C_{17}H_{35}COO(C_6H_5)SO_3H$	85 – 98	Proceso por lotes. Requiere de refinación de la materia prima para evitar envenenamiento del catalizador. Equipos resistentes al ataque corrosivo de ácidos. Producto de color oscuro.
Hidrólisis ácida por lotes a presión media (Austin, 1988)	150 – 175	90 – 145	5 – 10	Óxidos de cinc, Calcio o magnesio, o jabones de estos metales	85 – 98	Requiere pretratamiento del aceite con ácido sulfúrico. Se requieren varias etapas para aumentar el grado de hidrólisis. Equipos resistentes al ataque corrosivo de ácidos.
Hidrólisis ácida por lotes a presión alta (Austin, 1988)	240	495	2 – 4	No requiere	85 – 98	Requiere pretratamiento del aceite con ácido sulfúrico. Se requieren varias etapas para aumentar el grado de hidrólisis. Equipos resistentes al ataque corrosivo de ácidos.
Proceso continuo en contracorriente (Ong <i>et al.</i> , 1989).	250 – 260	750	2 – 3	No requiere	98 – 99	El proceso se realiza en una torre de hidrólisis. El producto es de buena calidad.
Hidrólisis enzimática (Aran <i>et al.</i> , 2000)	45	14,7	24	Lipasas inmovilizadas	82	Es un proceso reversible. Se requiere la activación de la enzima con sulfato de magnesio. Se debe trabajar a pH 7. Reactor de células inmovilizadas.
Hidrólisis de los ésteres metílicos (Procter, Gamble, 1994)	70 – 110	14,7	2 – 6	Ácido sulfónico alquil-benceno	97 – 99	La reacción es en una sola fase. Se debe recircular el agua. Se requieren reactores continuos con agitación (CSTR) en serie.

Producción de ésteres metílicos

Los ésteres metílicos pueden producirse a partir de los ácidos grasos por esterificación, o directamente por metanólisis de los aceites de palma o de palmiste. De estos dos procesos, sólo la metanólisis tiene importancia comercial, como consecuencia del costo de los ácidos grasos y del hecho de que los ésteres metílicos compiten con éstos como materias primas para la producción de oleoquímicos derivados.

- **Esterificación.** Se hacen reaccionar los ácidos grasos y el metanol a presión atmosférica o alta presión. La temperatura de reacción se encuentra entre 200 - 250°C, la reacción a alta presión (725 psi), se lleva a cabo por lo general en un reactor por lotes o continuo en contracorriente. El catalizador es ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido *p*-toluensulfónico (Foster, Hovda *et al.*, 1997; Kreutzer, 1984). En la Figura 3 se observa la esterificación de un ácido graso.

- **Metanólisis.** La metanólisis con catalizadores alcalinos es el proceso predominante para la obtención de ésteres metílicos. Consiste en una reacción del aceite a temperaturas bajas (60 a 90 °C), a presión atmosférica, con exceso de metanol y en presencia de un catalizador homogéneo, como el metóxido de sodio o hidróxido de sodio (Figura 4) (Heredia,

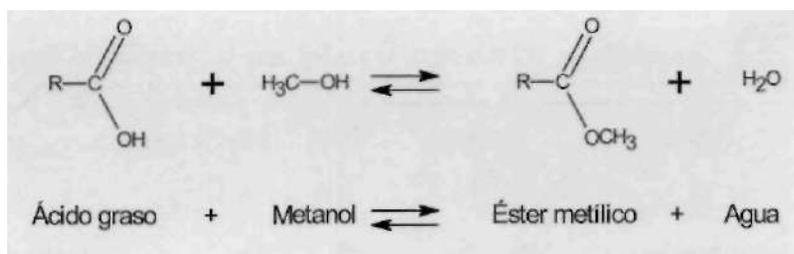


Figura 3 Esterificación de un ácido graso

1998). No obstante, estas condiciones moderadas de reacción requieren de un aceite neutralizado por refinación alcalina, destilación al vapor o preesterificación de los ácidos grasos libres. Para la preesterificación de los ácidos grasos libres se han utilizado diversos catalizadores sólidos (Ong *et al.*, 1990). El proceso patentado por Porim/Petronas para la producción de ésteres metílicos por metanólisis con catálisis alcalina consta esencialmente de dos pasos: la esterificación de los ácidos grasos libres presentes en el aceite en presencia de un catalizador ácido sólido y exceso de metanol en un reactor de lecho fijo, a 80°C y 43 psi, seguida por una transesterificación en dos reactores agitados en serie, en donde la relación molar de aceite a metanol es 1:6, la temperatura es 70°C y presión atmosférica. El producto obtenido es una mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos mono, di y triglicéridos (Ma *et al.*, 1993).

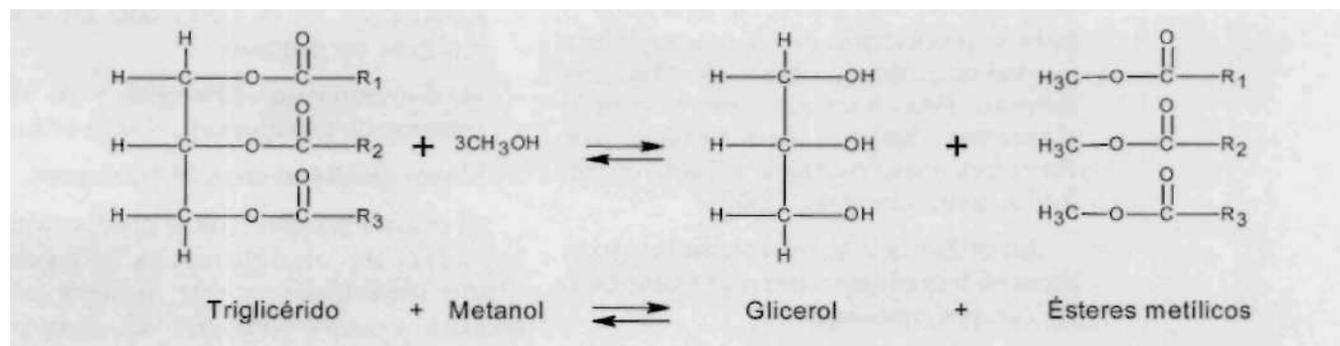


Figura 4 Metanólisis de compuestos grasos

Tabla 2 Características de las tecnologías disponibles para la producción de ésteres metílicos.

Tecnología	Temperatura (°C)	Presión (psi)	Tiempo de reacción (horas)	Catalizador	Características del proceso y los equipos
Esterificación con metanol (Foster, Hovda, 1997)	200 – 250	725	No disponible	Ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido p-toluensulfónico	Proceso batch o continuo en contracorriente. La reacción es reversible y requiere exceso de metanol. Se requiere de una buena agitación
Metanólisis (Choo <i>et al.</i> , 1995)	50 – 70	14,7	No disponible	Hidróxido de sodio, metóxido de sodio o resinas de intercambio iónico.	Proceso continuo, de elevada conversión. Se lleva a cabo en una columna en contracorriente.
Esterificación / Transesterificación (Choo <i>et al.</i> , 1995).	80 / 70	43 / 14	0,5 / 0,5	Catalizador ácido sólido / catalizador básico	El proceso es continuo. Se requiere de una torre de esterificación y un reactor CSTR para la transesterificación.
Síntesis enzimática (Shimada <i>et al.</i> , 1999)	30	14,7	24	Lipasa	Se esterifica un ácido graso insaturado, como el oléico, linoleico o linolénico.

Además se ha evaluado el uso de catalizadores ácidos (Zhang *et al.*, 2002), catalizadores heterogéneos (Gryglewicz, 1999), procesos sin catalizador en condiciones supercríticas (Demirbas, 2003; Foster *et al.*, 1997), y el uso de solventes inertes para reducir la incompatibilidad de las materias primas (Boocock, 2001; Shimada *et al.*, 1999). También se han buscado alternativas para la producción de ésteres metílicos por vía enzimática, utilizando *Rhizopus delmar*, *Rhizomucor miehei*, *Candida antartica*, lipasas producidas por *Pseudomonas*, etcétera (Shieh *et al.*, 2003; Shimada *et al.*, 2002).

En la Tabla 2 se muestran las principales tecnologías para la obtención de ésteres metílicos.

Aplicaciones de los ésteres metílicos

Los ésteres metílicos son materia prima para la producción de alcoholes

grasos, ésteres metílicos sulfonados, jabones metálicos, aminas y amidas grasas, procesos industriales en donde han desplazado a los ácidos grasos (Huy, 1996; Salam *et al.*, 2001), como consecuencia de:

- Menor consumo energético en el proceso
- Reducción de la inversión en los equipos de proceso
- Menor consumo energético en el proceso de purificación de glicerina
- Mayor facilidad para el transporte

El comportamiento de la producción mundial de oleoquímicos básicos desde 1998 muestra que de lejos los ácidos grasos son los de mayor producción, aunque durante los últimos quince años, como resultado de los factores antes mencionados, el

incremento promedio en la producción de ésteres metílicos es mayor que para los demás oleoquímicos básicos.

En el nivel industrial, se utilizan en la producción de textiles, cosméticos, la industria farmacéutica, plásticos y lubricantes (Becker, *et al*, 1995; Montar, 1998). Hace poco, Henkel Corporation encontró que los ésteres metílicos y el aceite mineral que tienen viscosidades y tensiones superficiales comparables, son adecuados como adyuvantes de aspersión para plaguicidas (Ismail *et al*, 1997).

Los ésteres metílicos también se usan como sustituto diesel en taxis, buses, calderas, maquinaria, entre otros, ya que presentan una disminución en humo y partículas. Aunque la eficiencia térmica es ligeramente mejor que cuando se utiliza aceite diesel (Choo *et al*, 1993; Choo, 1995; Cuéllar, 2000; Tadashi, 1995). Es importante destacar que los ésteres metílicos pueden ser utilizados como carburantes en todos los motores diesel de inyección directa sin necesidad de efectuar la menor modificación en los mismos (Irazoqui *et al*, 1996).

Alcoholes grasos

Los alcoholes grasos pueden obtenerse por vía petroquímica o a partir de las grasas o aceites y constituyen un importante material básico para una amplia gama de derivados y aplicaciones. Como el petróleo es un recurso no renovable, en los últimos años la producción de alcoholes grasos

por vía oleoquímica ha aumentado considerablemente (Jaimes *et al*, 2003). Los alcoholes más representativos son los que se obtienen a partir de los ácidos palmítico y oléico, en el caso del aceite de palma, y del ácido láurico, en el caso del aceite de palmiste (Wittcoff, 1999).

Producción de alcoholes grasos

Los procesos industriales para la producción de alcoholes grasos a partir de aceites y grasas naturales son normalmente hidrogenaciones catalíticas de los ácidos grasos o de los ésteres metílicos (Yusof, Kun, 1987).

- Hidrogenación de los ésteres metílicos.

En la actualidad el proceso que más se utiliza para la producción de alcoholes grasos es la reducción de los ésteres metílicos, por una reacción de hidrogenación, la cual se lleva a cabo a una presión de 3675 - 4400 psi y 200°C (Figura 5). En el proceso por lotes los ésteres metílicos se calientan y se mezclan con hidrógeno, produciendo alcoholes grasos y metanol. Después de la reacción, los alcoholes se condensan y el hidrógeno se recircula. El proceso continuo involucra un lecho catalítico a través del cual se hacen pasar los ésteres y el hidrógeno. Después se remueve el metanol de los alcoholes grasos y se fraccionan (Foster, Hovda, 1997). Tang *et al* (1991) desarrollaron un nuevo catalizador constituido por una combinación de rutenio-estaño-boro, con el cual se realiza la hidrogenación selectiva de oleato de metilo y pal-

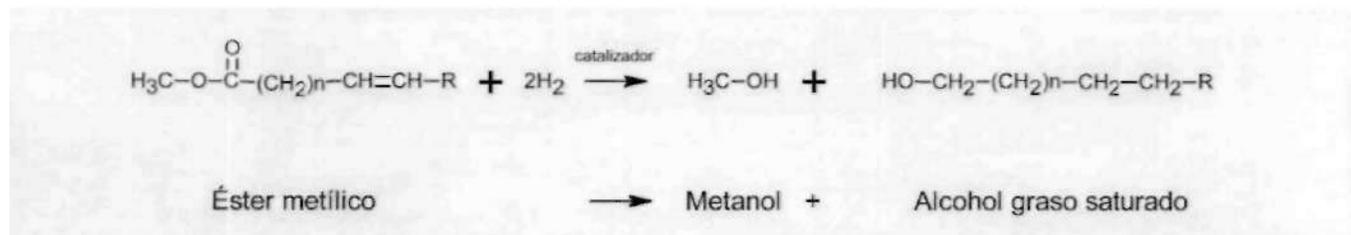


Figura 5 Hidrogenación de ésteres metílicos

mitato de metilo a alcohol oleílico y alcohol cetílico respectivamente, a 270°C y presión de 625 psi. Otro catalizador desarrollado por el Laboratorio Nacional de Química del Japón y el Palm Oil Research Institute of Malaysia es una mezcla de rutenio - estaño y renio - estaño, los cuales se usan en el proceso de hidrogenación de ácidos grasos o sus ésteres metílicos, para producir alcoholes grasos a altas temperaturas y baja presión (50 bar) (Harrison *et al*, 1992; Tang, 1993; Wieczorek *et al*, 2001).

- *Hidrogenación de ácidos grasos.* Este es un proceso muy utilizado en la industria y muy similar al anterior. La vía de producción es una hidrogenación catalítica (Figura 6). En un inicio se utilizaron catalizadores basados en cromito de cobre con procesos a temperaturas entre 200 y 300 °C, y presión de 2850 - 4300 psi. Por las condiciones extremas del proceso se desarrolló una alternativa que utiliza como catalizador el rutenio a condiciones de temperatura de 137 a 265 °C, y presiones de 2300 a 3800 psi (Tang *et al*, 1991; Tang, 1993).

- *Hidrogenación de ésteres metílicos en condiciones supercríticas.* Esta hidrogenación ocurre cuando la reacción se conduce en una fase homogénea supercrítica, utilizando propano como solvente, sobre un catalizador sólido. Bajo estas condiciones se eliminan las limitaciones en el transporte de hidrógeno. A una temperatura superior a 240 °C, la conversión completa se obtiene en un tiempo de dos a tres

segundos. Además, los subproductos tales como hidrocarburos, se pueden eliminar fácilmente (Van Der Hark *et al*, 1999).

En la Tabla 3 se muestran las principales tecnologías para la obtención de alcoholes grasos.

Aplicaciones de los alcoholes grasos

Los alcoholes grasos son una importante materia prima en la elaboración de plastificantes y surfactantes. Se estima que más de la mitad de la producción mundial de alcoholes grasos se etoxilan, y aproximadamente 60% de la producción se sulfatan para transformarlos en agentes tenso-activos amónicos (Kang, 1998).

Los alcoholes cetílico y estearílico se usan como supresores de agua de evaporación, mientras que los alcoholes insaturados se usan como emulsificantes en la industria textil. Más del 90% de los alcoholes grasos producidos en el mundo se utilizan en la elaboración de surfactantes aniónicos y no iónicos, los cuales a su vez se emplean intensamente en la producción de productos de limpieza y lavado (Kifli, Ahmad, 1985).

Los alcoholes estearílico, cetoes-tearílico, cetílico e isoestearílico se emplean como emulsificantes, aglutinantes, estabilizantes y retardadores de solubilidad en la fabricación de cosméticos, productos de limpieza, cremas y lociones (Tabla 2). El alcohol hidroestearílico se usa como lubricante en la fabricación de plásticos y como agente de control de evaporación en

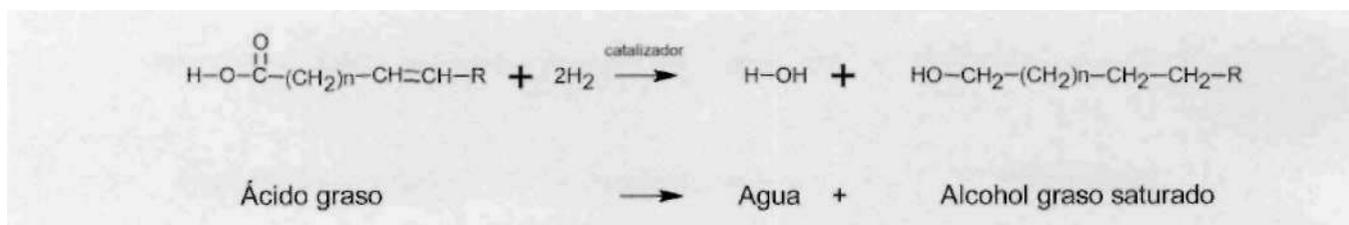


Figura 6 Hidrogenación de ácidos grasos

Tabla
3

Características de las tecnologías disponibles para la producción de alcoholes grasos

Tecnología	Temperatura (°C)	Presión (psi)	Tiempo de reacción (horas)	Catalizador	Características del proceso y los equipos
Reducción de ésteres metílicos (Tang <i>et al.</i> , 1991)	200 – 300	2800 – 4300	No disponible	Cromito de cobre, carbonatos de cobre o níquel, Óxido de Cromo y cobre Rutenio-Estaño-Boro	Es un proceso de hidrogenación en lecho catalítico. El producto debe ser retirado para evitar su contaminación.
Reducción de ácidos grasos (Tang <i>et al.</i> , 1991)	137 – 265	2300 – 2800	20	Cromito de cobre, Rutenio, Paladium	Es un proceso de hidrogenación en lecho catalítico.
Reducción de ésteres metílicos en condiciones supercríticas (Harrod <i>et al.</i> , 1999)	>240	No disponible	2 – 3 segundos	Catalizador sólido	La reacción se conduce en una fase homogénea supercrítica. Se utiliza como solvente propano. Se eliminan las limitaciones en el transporte de hidrógeno.

los embalses (Salam *et al.*, 2001). El alcohol laurílico se utiliza como lubricante para laminado de aluminio en frío, en la formulación de aceite para rodamiento y aceites hidráulicos. Los alcoholes oleílico, isooleílico y cetoleílico actúan como emolientes y estabilizadores en la fabricación de cremas y lociones (www.stepan.com) (Tabla 3).

Aminas grasas

Los ácidos grasos pueden convertirse en compuestos nitrogenados grasos de los cuales las aminas son las más importantes. Las aminas grasas se clasifican en primarias, secundarias y terciarias, dependiendo del número de grupos alquilo ligados al átomo de nitrógeno. La producción de aminas grasas es muy pequeña comparada con la de otros surfactantes, tales

como los alcoholes etoxilados, sulfatados y los surfactantes aniónicos sulfonados. Sin embargo, las propiedades específicas de las aminas grasas son muy difíciles de encontrar en otros surfactantes no iónicos o aniónicos (Dahlgren, 2000).

Producción de aminas grasas

Los compuestos nitrogenados se obtienen a partir de ácidos grasos en los cuales el grupo alquilo puede tener de 8 a 18 átomos de carbono. Normalmente son saturados, aunque también pueden producirse derivados a partir del ácido oléico. El tratamiento con amoníaco convierte el ácido en nitrilo por deshidratación sucesiva de la sal de amonio y de la amida. El nitrilo, a su vez, se puede reducir a amina primaria, secundaria o terciaria. Para que se forme una amina primaria es

necesario que haya amoníaco, el cual evita la formación de la amina secundaria. Por otra parte, cuando desea obtenerse una amina secundaria como producto principal, es necesario eliminar en forma continua el amoníaco de la mezcla de reacción. También puede prepararse la amina terciaria por hidrogenación con eliminación de amoníaco. No obstante, es conveniente prepararla por interacción de una di-(alquilo de cadena larga)-amina con un alcohol (Wittcoff, Reuben, 1999).

- *Producción de aminas primarias.* El método industrial más común en la producción de aminas primarias es la hidrogenación catalítica de un nitrilo (Figura 7), en procesos continuos o por lotes. La reacción se promueve con catalizadores de cobalto o níquel Raney. El amoníaco, las trazas de jabones metálicos y los vestigios de humedad se utilizan para suprimir la formación de aminas secundarias. Las condiciones de operación son 120 a 180°C y 300 a 1500 psi (Technical Insights, 2001). Las aminas primarias pueden obtenerse directamente de los ésteres metálicos o de alcoholes. Los ésteres metálicos reaccionan con amoníaco

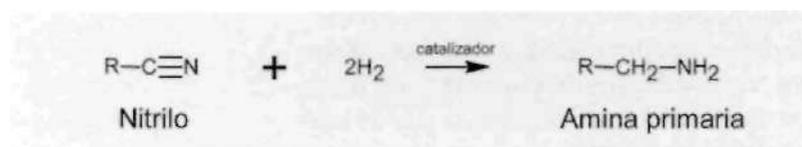


Figura 7 Reducción de un nitrilo a una amina primaria

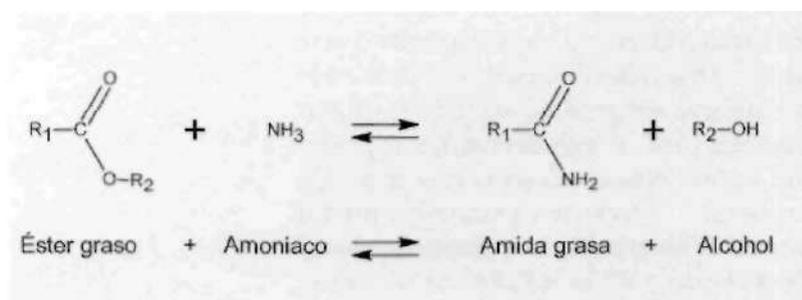


Figura 8 Amonólisis de un éster graso

(Figura 8), bajo la acción catalítica de un óxido metálico, como óxidos de titanio, cobre, cobalto, cromo o mezclas de estos (Gunstone, 2001).

- *Producción de aminas secundarias.* Las aminas secundarias pueden producirse por:

- Hidrogenación de nitrilos: la amina primaria se produce *in situ* por hidrogenación en dos pasos. El catalizador preferido para la producción de aminas secundarias saturadas es el níquel, mientras que para la producción de aminas insaturadas es el cobre y el cromito de cobre. Los catalizadores de cobre son menos reactivos que los de níquel y requieren temperaturas superiores a los 220 °C, comparadas con los 150 °C para los de tipo níquel (Gunstone, 2001). La reacción ocurre como se muestra en la Figura 9.
- Por el calentamiento de aminas primarias en presencia de catalizadores: la conversión de aminas primarias a aminas secundarias requiere que el equilibrio de la reacción se desplace hacia la formación de la amina secundaria por medio de un sistema de remisión de amoníaco. Esto se logra utilizando un sistema de descarga continua de hidrógeno, aunque también se usa nitrógeno (Gunstone, 2001).
- *Aminas terciarias.* Las aminas terciarias pueden obtenerse por:

- Reacción de alcoholes grasos con dimetilamina a altas presiones y con un catalizador de cobre (Technical Insights, 2001).
- Hidrogenación catalítica de nitrilos, con liberación de amoníaco (Technical Insights, 2001). En la Figura 10 se muestra esta reacción.

En la Tabla 4 se muestran las principales tecnologías para la obtención de aminas grasas.

Tabla
4

Características de las tecnologías disponibles para la producción de aminas grasas

Tecnología	Temperatura (°C)	Presión (psi)	Catalizador	Características del proceso y los equipos
Conversión de ácidos grasos a nitrilos (Gunstone, 2001)	280 – 360	14,7	Óxido de cinc, acetato de manganeso, bauxita o sales de cobalto.	Proceso batch o continuo. La reacción se debe hacer con amoníaco anhidro. Se utilizan ácidos grasos saturados o ácido oleico.
Hydrogenación catalítica de nitrilos para producir aminas primarias (Technical Insights, 2001)	120 – 180	300 – 1500	Catalizadores de cobalto o del tipo Raney.	Proceso continuo o por cochada. Requiere de la presencia de amoníaco para evitar la formación de aminas secundarias.
Amonólisis de ésteres metílicos	No disponible	No disponible	Óxidos de cobre, cromo, cobalto o mezclas.	La reacción ocurre en una sola etapa.
Hydrogenación catalítica de nitrilos para producir aminas secundarias (Gunstone, 2001)	150 – 200	No disponible	Níquel para aminas saturadas, cobre o cromito de cobre para aminas insaturadas.	El primer paso es la producción de la amina primaria <i>in situ</i> , la cual se hidrogena hasta la amina secundaria. Se debe eliminar continuamente el amoníaco de la mezcla de reacción.
Hydrogenación catalítica de nitrilos para producir aminas terciarias (Gunstone, 2001)	No disponible	No disponible	Formaldehído.	Se debe eliminar continuamente el amoníaco de la mezcla de reacción.
Reacción de alcoholes grasos con dimetilamina (Gustone, 2001)	360	No disponible	Sulfato de talio. Catalizador de cobre.	La reacción ocurre a altas presiones.

Aplicaciones de las aminas grasas

Aproximadamente 25% de las aminas grasas se utiliza en aplicaciones directas y el resto como compuestos intermedios para la producción de derivados de las aminas, los cuales se encuentran en cientos de productos comerciales. Casi todos los usos dependen de la naturaleza catiónica de los derivados de las aminas. Los derivados más importantes son los compuestos de amonio cuaternario y los óxidos amínicos, que se utilizan en la indus-

tria textil, biocidas y coadyuvantes para el procesamiento del petróleo. Las aminas grasas y sus derivados son importantes porque además de su carácter catiónico, son básicas y de fácil absorción en una amplia variedad de superficies (Ong, *et al*, 1990).

- *Aminas primadas*. En minería se emplean como agentes de limpieza de potasa y nitratos de amonio. Se utilizan en procesos de flotación de minerales como potasa, calcita, sílica y hierro. En lubricantes se usan para la fabricación de grasas de urea. Son

inhibidores de corrosión, emulsificantes de los aceites de hilado textil y soportes catiónicos en formulaciones de pesticidas (www.stepan.com).

- *Aminas grasas secundarias.* Se utilizan como aditivos para lubricantes y estabilizantes en la producción de polímeros (www.stepan.com).

- *Aminas grasas terciarias.* Son importantes productos intermedios de las sales de aminas cuaternarias y los óxidos de aminas. Se usan en formulaciones de detergentes, limpiadores del hogar, fabricación de resinas, fabricación de cosméticos, como inhibidores de corrosión, en la fabricación de catalizadores de uretano, como aditivo para lubricante y como agente neutralizador y solubilizador. La trioctilamina y tridecilamina se emplean en la purificación de uranio y en la extracción por solventes del ácido láctico y el ácido cítrico (Shapiro, 1968).

Glicerol

El glicerol es un alcohol polihídrico, líquido viscoso, claro, inodoro, con sabor dulce y altamente higroscópico. Se encuentra en la estructura de los triglicéridos de grasas y aceites entre 9 a 13% (Yusof *et al*, 1987).

Producción de glicerol

El glicerol se obtiene como subproducto de la fabricación de ácidos grasos, ésteres grasos o jabones, como una mezcla de glicerol y agua, que recibe el nombre de aguas dulces. En el proceso de hidrólisis de los aceites para la obtención de ácidos grasos, las aguas dulces tienen entre 10 y 20% de glicerol, las cuales pueden purificarse hasta glicerol del 99,5%, por destilación o intercambio iónico (Dieckelmann, Heinz, 1998). En la saponificación del aceite para formar el jabón, las aguas dulces contienen entre 4 y 20% de glicerol; el proceso de transesterificación de las grasas para la producción de ésteres metílicos no utiliza agua, por lo que la concentración de glicerol es alta, casi del 90% (Yusof, Kun, 1987).

Aplicaciones del glicerol

Se usa como solvente o vehículo de productos farmacéuticos, es un humectante en cosméticos, se usa como ingrediente en la fabricación de explosivos, se emplea en la producción de mono y diglicéridos, como plastifi-

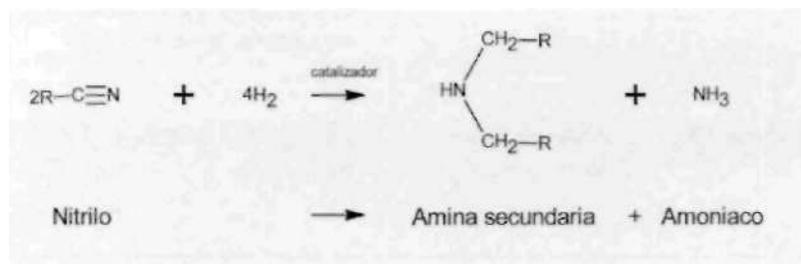


Figura 9 Reducción de un nitrilo a una amina secundaria

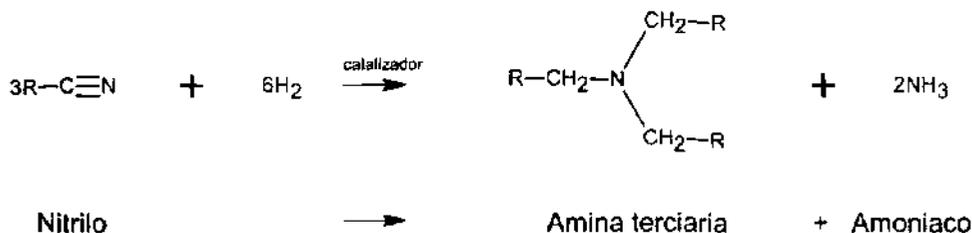


Figura 10 Hidrogenación de un nitrilo a una amina terciaria

cante, como lubricante en la producción de poliésteres, polioles y poliuretanos, anticongelante o agente transmisor de calor o como fluido hidráulico (Ahmad, 1995; Salam *et al*, 2001).

Bibliografía

- AHMAD, S. 1995. Non food uses of palm oil and palm kernel oil: Malaysian Palm Oil Promotion Council, Malaysia, p. 2 - 20.
- ARAN, H.; POONSUK, P.; WIPAWADEE, S. 2000. Production of fatty acids from palm oil by immobilized lipase. *Presented: The 12th Annual Meeting of the Thai Society for Biotechnology "Biotechnology: Impacts & Trends" Kanchanaburi, Thailand, 1-3 November 2000. Disponible en: www.clib.psu.ac.th/acad_43/hanal.htm.*
- AUSTIN, G. 1988. Manual de procesos químicos en la industria. 5ª edición: Mc Graw Mill, Mexico D.F. v.2, p.597 - 621.
- BASIRON, Y. 2000. Advances in Oil Palm Research: Malaysian Palm Oil Board, v.2, p. 1141 - 1191.
- BECKER, W.; MATHIS, R.; EICKEN, U.; ROBRAHN, K.; STAPPERDRUYEN, S. 1995. Fatty acid methyl esters in lubricants for card spinning. Patente numero: US5439709. Fecha de publicación: 08 - 08 - 1995. Aplicante: Henkel Corporation. *Disponible en: www.espacenet.com.*
- BOOCOOCK, D. 2001. Single-phase process for production of fatty acid methyl esters from mixtures of triglycerides and fatty acids. Patente numero: WOO 112581. Fecha de publicación: 22 - 02 - 2001. Aplicante: Boocock David. *Disponible en: www.espacenet.com.*
- CALA, G. 1999. Usos industriales y oleoquímicos del aceite de palma. Memorias del Segundo Congreso Latinoamericano de Palma Aceitera. San Jose, Costa Rica, Agosto 1999. p. 12 - 21.
- CHOO, Y.; MA, A.; BASIRON, Y. 1993. Palm oil methyl esters as fuel: palm diesel. *En: Porim Information Series (Malasia), no 17. p.1 - 4.*
- CHOO, Y. 1995. Production and evaluation of palm oil methyl esters as diesel substitute. *En: Porim International Biofuel Conference. p.5 - 22.*
- CUELLAR, M. 2000. Perspectivas de la oleoquímica en Colombia. *En: Revista Palmas, (Colombia, v.. 21, numero especial, tomo 2, p. 364 - 370)*
- DAHLGREN, L. 2000. Nitrogen - based oleochemicals - production and application. *En: Inform, (USA, v.11, no.1. p.508 - 511).*
- DEMIRBAS, A. 2003. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. *En: Energy Conversions & Management, (USA, no. 44, p.2093 - 2109). Disponible en: www.elsevier.com/locate/enconman*
- DIECKELMANN, G.; HEINZ, H. 1998. The basics of industrial oleochemistry. *Oleochemicals Consulting International, p. 147 - 158.*
- FOSTER, N.; HOVDA, K. 1997. Manufacture of methyl ester sulfonates and other derivatives: The Chemiton Corporation, USA, p.1 - 19.
- FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. 2001. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *En: Journal of Bioscience and Bioengineering, (USA, v.92, no.5, p.405-416).*
- GIBSON, M. 1996. Hydrolysis of methyl esters for production of fatty acids. Patente numero: US5508455. Fecha de publicación: 04 - 16 - 1996. Aplicante: PROCTER & GAMBLE. *Disponible en: www.espacenet.com.*
- GRYGLEWICZ, S. 1999. Rapeseed Oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts. *En: Bioresource Technology, (USA, no. 70, p.249 - 253). Disponible en: www.sciencedirect.com*
- GUNSTONE, F. 2001. Oleochemical manufacture and applications: Sheffield Academic Press, USA and Canada, p.1 - 19.
- HARRISON, G.; MCKINLEY, D.; SCARLETT, J.; WILMOTT, M.; WOOD, M. 1992. Fatty alcohols. Patente numero: US5138106. Fecha de publicación: 11 - 08 - 1992. Aplicante: DAVY MCKEE LONDON. *Disponible en: www.espacenet.com.*
- HEREDIA, P. 1998. Producción de ésteres surfactantes a partir de aceites de palma y palmiste. *Universidad America, p.41 - 51.*
- HUY, Y. 1996. Baikey's industrial oil and fat products. 5ª ed., USA, v. 5, p.33 - 90.
- IRAZOQUI, H.; ISLA, M. 1996. Oportunidades de investigación y desarrollo en el área de la oleoquímica a partir de aceites vegetales, producción de moléculas precursoras. *En: Aceites y Grasas, (Colombia), no. 23, junio 1996, p. 192 - 198.*
- ISMAL, A.; DZOLKIFLI, O.; OOI, T.; SALMIAH, A. 1997. Oleoquímicos a base de palma, como ingredientes inertes en formulaciones de plaguicidas. *En: Revista Palmas, (Colombia), v. 19, no.2, p.59 - 64.*

- JAIMES, D.; ROMERO, C. 2003. Prospectiva de la producción en Colombia de oleoquímicos derivados de los aceites de palma y de palmiste: Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, p.57 - 80.
- KANG, Y. 1998. Fatty alcohol ethoxylates. *En: Porim Occasional Paper*. (Malasia), no.39, p.1 - 13.
- KIFLI, H.; AHMAD, S. 1985. Survey on application of fatty acids and their derivatives in oleochemical industry. *Porim report: Palm Oil Research Institute of Malaysia, Kuala Lumpur*, p.45 - 52.
- KREUTZER, U. 1984. *En: Journal American Oil Chemist's Society, (USA) no. 61*, p.343-348.
- LINFIELD, W.; BARAUSKAS, R.; SIVIERI, L.; SEROTA, S.; STEVENSON, R. 1984. *p.En: Journal American Oil Chemist's Society.(USA) no. 61*, p. 191- 195.
- LURGI, A. 1991. Fatty Acids technology. *En: Technical Brochure*, n. 197e/39.1/30. Frankfurt.
- MA, A.; CHOO, Y.; CHEAH, K.; AHMAD, H.; RUSNANI, M.; YUSOF, B.; ABU, B.; ARIFFIN, A.; ONG, A. 1993. New technology for the production of methyl esters from crude palm oil and palm oil products. *En: Porim Intl. Palm Oil Congress - Update and Vision (Chemistry and Technology)*, p.255 - 261.
- MARIWALA, K. 1998. Fats, oleochemicals and surfactants challenges in the 21st century: Chief Editors, USA, p.91 - 101."
- MOHTAR, Y. 1998. Chemical and physical characteristics of oleochemicals produced in Malaysia. *Palm Oil Developments* 28, p.1 - 20.
- MURTHY, R.; CHAN, Y. 1993. Catalytic hydrogenation of palm triglyceride oils and fatty acids: some new technologies. *En: Palm Oil Research Institute of Malaysia*, p.201 - 205.
- ONG, A.; KIEN-YOO, C; YEN-MAY, C. 1990. Oleoquímicos derivados de los aceites de palma y de palmiste. *En: Revista Palmas, (Colombia, v.11, no.2, p.37 - 50).*(Procter, Gamble, 1994).
- SALAM, B.; SIMEH, M.; KIFLI, H. 2001. La tendencia actual y la perspectiva a largo plazo de la oferta y utilización de oleoquímicos. *En:k Revista Palmas, (Colombia) v. 22, no. 1*, p.39 - 47.
- SARRIA, M. 1991. Estudio de alternativas no convencionales para la producción de ácido laurico y ácido oleico. *Universidad Nacional de Colombia*, p.25 - 62.
- SHAPIRO, S. 1968. Fatty acids and their industrial application: Marcel Dekker Inc. New York, p.123- 128.
- SHIEH, C; LIAO, H.; LEE, C. 2003 Optimization of lipase-catalyzed biodiesel by response surface methodology. *En: Bioresource Technology. (USA) no.88*, p. 103 - 106. *Disponible en: www.sciencedirect.com*
- SHIMADA, Y.; HIROTA, Y.; BABA, T. 1999. Enzymatic synthesis of L-menthyl esters in organic solvent-free system. *En: Journal of the American Oil Chemists' Society, (USA) v.76, octubre* p.1139 - 1142.
- SHIMADA, Y.; WATANABE, Y.; SUGIHARA, A.; TOMINAGA, Y. 2002. Enzymatic alcoholysis for biodiesel fuel production and application of the reaction to oil processing. *En: Journal of Molecular catalysis B: enzymatic, (USA) no. 17*, p.133- 142.
- TADASHI, M. 1995. Evaluación de los aceites vegetales como combustible diesel. *En: Revista Palmas, (Colombia) v. 16, no. 3*. p.63 - 72.
- TANG, T.; CHEAH, Y.; CHOO, Y.; MIZUKAMI, F.; NIWA, S.; TOBA, M. 1991. Hydrogenation of unsaturated fatty acid to unsaturated fatty alcohol. *En: Palm Oil Research Institute of Malaysia*. p.310 - 316.
- TANG, T. 1993. Selective hydrogenation of oleic acid to 9-octadecen-1-ol: catalyst preparation and optimum reaction condition. *En: Journal American Oil Chemists' Society, v.69*. p. 5 - 21.
- TECHNICAL INSIGHTS. 2001. The world's fatty acids industry feedstocks derivatives and end - products. 1997 - 2002 - 2007: Frost & Sullivan. Capítulos 4, 5, 6.
- ULLMANN, F. 1988. Encyclopedia of Industrial Chemistry: Barbara Elvers Editores, v.A10. p.245 - 274.
- VAN DEN HARK, S.; HARROD, M.; MOLLER, P. 1999. Hydrogenation of fatty acid methyl esters to fatty alcohols at supercritical conditions. *En: Journal of the American Oil Chemists' Society, (Colombia) v: 76, November 1999*. p. 1363 - 1370.
- WIECZOREK, F.; KONETZKE, G.; SEIFERT, E. 2001. Process for producing unsaturated fatty alcohols from lauric oils. Patente numero: US6187974. Fecha de publicación: 13 - 02 - 2001. Aplicante: DHW DEUTSCHE HYDRIERWERKE GMBH.
- WITTCOFF, H.; REUBEN, B. 1995. Productos Químicos Orgánicos Industriales: materias primas y fabricación: Editorial Limusa, Mexico D.F, v.1. p. 151 - 164.
- WITTCOFF, H. 1999. Productos químicos orgánicos industriales: tecnología, formulaciones y usos: Editorial Limusa, Mexico D.F, v. 2. p.207-233.
- YUSOF, A.; KUN, T. 1987. Hydrogenation of palm oil and palm oil products. *En: Palm Oil Research Institute of Malaysia*, p. 377 - 382.
- ZHANG, Y.; DUBE, M.; McLEAN, D.; KATES, M. 2002. Biodiesel production from waste cooking oil : 1. Process design and technological assessment. *En: Bioresource Technology*, p. 1-15. *Disponible en: www.sciencedirect.com*

www.stepan.com

www.uniqema.com