

ARTÍCULO CIENTÍFICO

Jesús Alfonso Torres Ortega¹, Oscar Yesid Suárez Palacios², Paulo César Narváez Rincón³, Francisco José Sánchez Castellanos⁴

Sulfonation of methyl esters derived from palm oil

ABSTRACT

Sulfonation with sulfur trioxide (SO_3) of methyl esters produced by a transesterification of hydrogenated palm stearin, was studied in the present research. The generation of sulfur trioxide (SO_3), by heating, stirring and bubbling nitrogen on oleum, helped establish the conditions for processing. Through gas chromatography and infrared spectroscopy, raw materials were characterized; and with volumetric titrations, the percentage of active substance (Hyamina 1622) and sulfuric acid content in the product were determined, oil-free through drawings with petroleum ether, and coloring was also determined in a spectrophotometer (420 nm). Recommendations were developed from the standpoint of the process used to identify the main variables for the functionality of the sulfonation plant to a scaling-level pilot. The flow of liquid reactant, the molar ratio SO_3 /methyl ester, the mole fraction of SO_3 (or the percentage by volume) in the sulfonate gaseous flow, and the temperature process are the variables that have a more decisive influence on the conversion and properties of the product.

Keywords: Surfactant, biodiesel, absorption, estearin, *Elaeis guineensis*.

Sulfonación de ésteres metílicos derivados del aceite de palma

RESUMEN

En la presente investigación se estudió la sulfonación con trióxido de azufre (SO_3) de ésteres metílicos fabricados mediante una transesterificación de la estearina hidrogenada de palma. La generación del agente sulfonante (SO_3) mediante calentamiento, agitación y burbujeo de nitrógeno sobre óleum permitió establecer las condiciones de procesamiento. La materia prima se caracterizó mediante cromatografía de gases y espectroscopia infrarroja, y a través de titulaciones volumétricas se determinó el porcentaje de materia activa (Hyamina 1622) y del ácido sulfúrico contenido en el producto. Se determinaron el aceite libre mediante extracciones con éter de petróleo, y la coloración mediante espectrofotometría (420 nm). Se sugieren valores de las condiciones de proceso con miras a un escalamiento piloto. Las variables que tienen una influencia más determinante sobre las propiedades finales del producto son: el caudal de reactante líquido, la razón molar SO_3 /metiléster, la fracción molar de SO_3 (o el porcentaje volumétrico) en la corriente sulfonante, la temperatura del proceso.

Palabras clave: surfactante, biodiésel, absorción, estearina, *Elaeis guineensis*.

INTRODUCCIÓN

COLOMBIA ocupa mundialmente el quinto puesto en la producción de aceite de palma y el sector palmicultor colombiano cuenta con una buena organización gremial. Actualmente el cultivo posee un área sembrada de 316.402 hectáreas, 4.500 productores y 51 plantas de beneficio, como resultado de un acelerado ritmo de sembrados, 65% de las cuales están en etapa productiva. Según el plan Biocom de Colciencias – Corpodib, entre 2004 y 2007 se sembraron 94.601 nuevas hectáreas que significan un crecimiento de 62,9% respecto del área cultivada en el

2000 (Torres, 2008). Con un desarrollo tecnológico apropiado sería posible establecer medianas y pequeñas industrias en las regiones palmicultoras -caracterizadas por pertenecer a zonas no interconectadas- para un aprovechamiento óptimo del aceite de palma mediante el desarrollo de las cadenas oleoquímicas productivas para grasas y aceites (Mesa, 2008; Wood, 2008). Esto permitiría obtener derivados oleoquímicos requeridos en diferentes campos de la industria nacional y así satisfacer las necesidades inmediatas de dichas regiones en cuanto a comestibles, surfactantes y biocombustibles, entre otras aplicaciones (Kohashi, 1990; Bogaerts, 1990).

Radicado: 4 de noviembre de 2008
Aceptado: 9 de diciembre de 2008

¹ Ingeniero Químico, M.Sc, candidato a Doctor en Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá. jatorresor@unal.edu.co

² Ingeniero Químico, M.Sc, aspirante a Doctor en Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá. oysuarezp@unal.edu.co

³ Ingeniero Químico, Ph.D. profesor asociado, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá. pcnarvaezr@unal.edu.co

⁴ Químico, Ingeniero Químico, Ph.D. frasca@hotmail.com

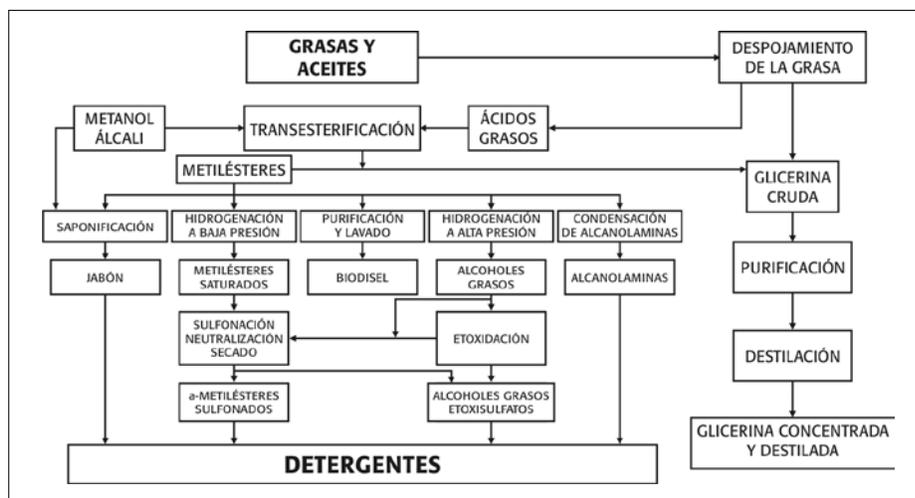


Figura 1. Proceso para la obtención de detergente a partir de grasas y aceites

Los metilésteres como alternativa oleoquímica permiten obtener cosméticos, pinturas y otras sustancias (Ong *et al.*, 1990; Irazoqui e Isla, 1996), para establecer así la transformación del aceite de palma como una cadena productiva con múltiples aplicaciones industriales. Los ésteres metílicos sulfonados son una fuente renovable de materia prima, y con su desarrollo se explota un recurso nacional, se genera conocimiento y fuentes adicionales de trabajo.

Las propiedades biológicas de los metilésteres permiten desarrollar detergentes de baja toxicidad al medio ambiente (Lewandowski, 2003). Colombia importa alquilbencenos sulfonados de cadena lineal (detergentes corrientes) que tienen la desventaja de su baja biodegradabilidad, por lo que se hace evidente la necesidad de desarrollar un reemplazo que además de ser "limpio" también permita el aprovechamiento de los recursos renovables existentes en el país. Dicho sustituto se puede obtener a partir del aceite de palma, que es una materia prima abundante con alto potencial para otorgar el suficiente valor agregado a sus derivados (Irazoqui e Isla, 1996).

Con esta investigación se quiere avanzar en el estudio de la sulfonación de ésteres metílicos, con la determinación de las principales variables requeridas, como un aporte a la ingeniería básica del proceso que permita el escalamiento para la industria nacional de la palma de aceite (Torres *et al.*, 2003). Se considera de especial interés adelantar un estudio intensivo sobre las variables significativas del proceso que determina el grado de sulfonación y la coloración del producto efectuando ensayos en laboratorio. En este artículo se presentan los resultados de un conjunto de experimentos realizados a escala laboratorio en dispositivos especialmente integrados, en los que se variaron la relación molar de los reactantes, la temperatura del proceso y el porcentaje del agente sulfonante en la corriente gaseosa.

MATERIALES Y MÉTODOS

El aceite de palma

Los productos oleoquímicos básicos se producen mediante la separación y posterior transformación química de aceites y

grasas. Así, el aceite de palma puede considerarse como una gran materia prima que puede adquirir muchos valores agregados, por sus volúmenes de producción y precios. Los productos oleoquímicos básicos mantienen parte de esa condición, pero tienen un mercado más específico y precio más elevado, en tanto que sus derivados ya pueden considerarse productos de lo que se ha dado en llamar química fina. En la producción de precursores oleoquímicos derivados de grasas y aceites naturales, las principales materias primas utilizadas son los ácidos grasos y los propios triglicéridos; sin embargo, en los últimos años se ha venido incrementando el número de investigaciones en la síntesis de oleoquímicos a partir de ésteres grasos, principalmente metilésteres ya que estas sustancias presentan algunas ventajas con respecto a los ácidos grasos.

Para la fabricación de los ésteres metílicos usados en la presente investigación se requieren los procesos previos de fraccionamiento, refinación, interesterificación e hidrogenación del aceite de palma. El fraccionamiento es un proceso de modificación puramente físico y completamente reversible de separación, en el que una parte de la materia grasa se cristaliza de un modo selectivo, luego del cual la fase líquida que permanece se separa de la sólida mediante filtración o centrifugación (Gómez, 1995; Mongui, 1995).

Comercialmente a la estearina de palma se le conoce como aceite hidrogenado, aunque químicamente su composición no corresponda a la triestearina. Su obtención, como se observa en la figura 2, es un proceso físico que se puede controlar para que se obtengan diferentes niveles de endurecimiento que va desde los líquidos hasta los semisólidos, en el cual se modifican las características físicas del aceite como el punto de fusión. En el proceso de neutralización se eliminan ácidos grasos libres (AGL) por la acción de soda cáustica, además de neutralizar la acidez residual del aceite proveniente de los ácidos grasos libres.

En el proceso de sulfonación para la producción de detergentes se requiere de una cadena carbonada insaturada que evite reacciones laterales o polisulfonaciones. La longitud de cadena de los metilésteres encontrados en el caso del aceite de palma varía entre C12 y C18 que son las más adecuadas para el posterior procesamiento para la fabricación de surfactantes (Irazoqui e Isla, 1996). Los diferentes ácidos grasos contienen un grado variable de insaturación; esta diferencia estructural se relaciona con diferencias físicas, principalmente en el punto de fusión. De esto se deduce que a mayor proporción de ácidos insaturados en la molécula de triglicérido será mayor la tendencia del producto a ser líquido a temperatura ambiente.

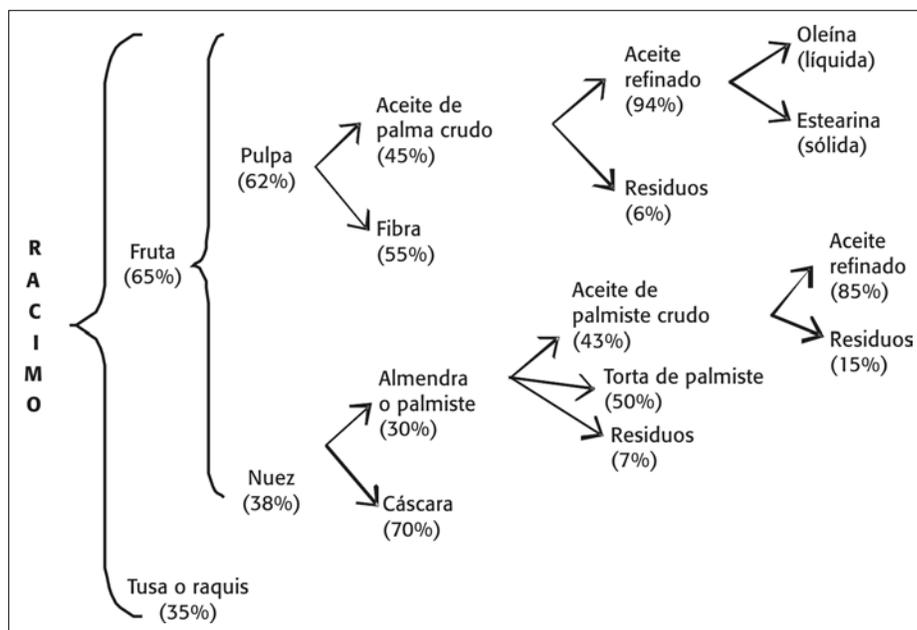


Figura 2. Balance de masa de los racimos de fruta fresca de la palma de aceite (*Elaeis guineensis*) durante la extracción (Bernal, 2001)

La introducción de hidrógeno en las moléculas causa que los ácidos grasos insaturados se saturen, y los aceites de los cuales forman parte se endurecen formando los productos denominados grasas sólidas, como es el caso de la estearina hidrogenada de palma; a este proceso se le llama endurecimiento. Para la sulfonación es necesario el manejo de ésteres altamente hidrogenados (índices de yodo < 0,5), con el fin de trabajar con el menor número de insaturaciones, para así evitar la formación de productos indeseados como sulfatos y disales (Roberts, 1995).

El hidrógeno se une al enlace doble en presencia de un catalizador reduciendo las insaturaciones presentes en la cadena carbonada como se observa en la figura 3. Comercialmente cuando se realiza en aceite de palma se le denomina estearina al producto obtenido, debido a que se disminuyen las insaturaciones en los ácidos grasos que lo componen. Esta operación se efectúa en un reactor adecuado para resistir alta presión y temperatura, donde el hidrógeno gaseoso se adiciona en presencia de un catalizador, asociado a una temperatura entre 121°C y 132°C y una presión de 100 psi (Hastert, 1979). En la presente investigación se partió

de estearina refinada e hidrogenada de palma donada por la compañía nacional Protécnica Ingeniería S. A.

En el blanqueamiento se separan sustancias colorantes como la clorofila, jabones y algunos carotenos (Torres y Rodríguez, 2007). La desodorización se efectúa después del proceso de blanqueado, para eliminar los compuestos volátiles que imparten olores y sabores indeseables al aceite. La interesterificación produce cambios en las características físicas mediante el reordenamiento de la distribución de ácidos grasos.

Metilésteres derivados de la estearina hidrogenada de palma

Los ésteres metílicos grasos se derivan de ácidos grasos donde el grupo sustituyente es un radical metilo. Tienen una importancia relevante en la industria química, ya que son intermedios reactivos para una gran variedad de sustancias como los monoglicéridos, diglicéridos, alcanamidas, ésteres de sucrosa, lubricantes, cosméticos, fármacos y, particularmente, los estearatos alquílicos sulfonados (Roberts y Garrrte, 1999) los cuales son precursores químicos para la formulación

de detergentes (Farris, 1979). Actualmente son también de gran aplicación como combustible en motores diesel (Gerhard *et al.*, 2005). La producción de ésteres metílicos de ácidos grasos se ha clasificado de acuerdo con el método utilizado de la siguiente manera: catálisis homogénea, catálisis ácida, catálisis básica, catálisis heterogénea y catálisis enzimática.

La reacción de transesterificación ocurre entre un alcohol y un ácido carboxílico para formar un éster que contiene el grupo funcional carboxilo $-COO-$, como se aprecia en la figura 4.

La catálisis homogénea y básica, utilizada en este trabajo, consiste en premezclar un catalizador (sustancia inorgánica alcalina), por lo general hidróxidos o carbonatos de sodio o potasio, con el alcohol. La mezcla del alcohol y el catalizador se agregan al aceite en un reactor (continuo o por lotes) a una temperatura de 60°C. Este es el proceso más empleado y desarrollado industrialmente, alcanzándose conversiones superiores al 95%. El alcohol utilizado debe ser anhidro, puesto que el agua causa hidrólisis de los triglicéridos e incrementa la producción de jabones, lo que perjudicaría la separación entre la fase oleosa y la de glicerol por la formación de microemulsiones como se observa en la figura 5.

Investigaciones sobre transesterificación de ácidos grasos establecieron las condiciones óptimas para la obtención de ésteres metílicos derivados de aceites vegetales, analizando variables como son la relación molar aceite/metanol, porcentaje de catalizador usado, el contenido de agua y de ácidos grasos libres, la agitación del sistema de reacción y la temperatura (Sridharan y Mathai, 1974). Se han planteado varios estudios dependiendo de los factores mencionados; para catálisis homogéneas De Filippis y colaboradores emplearon KOH (1995), y Cheah y colaboradores (1998), NaOH; para catálisis heterogénea Urresta y colaboradores (2000) manejaron catalizadores soportados a base de Sn y Ni. Las propiedades más importantes de algunos estearatos usados como materia prima en la producción de tensioactivos se presentan en la tabla 1.

Un estudio reciente desarrollado por Narváez (2006) para la producción de

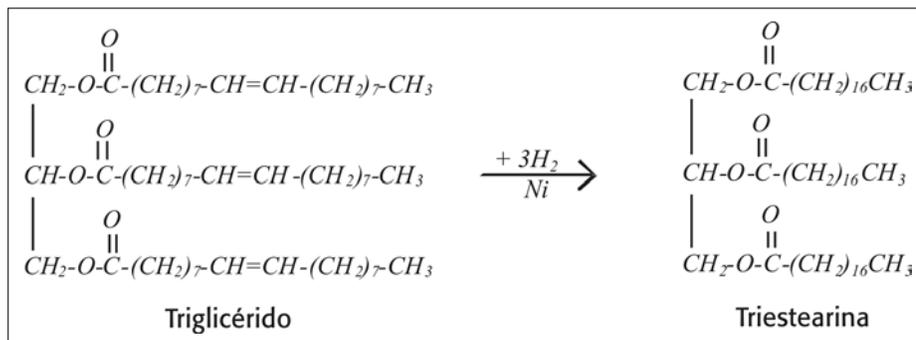


Figura 3. Esquema de reacción para la hidrogenación de grasas y aceites (Ahmad *et al.*, 1999)

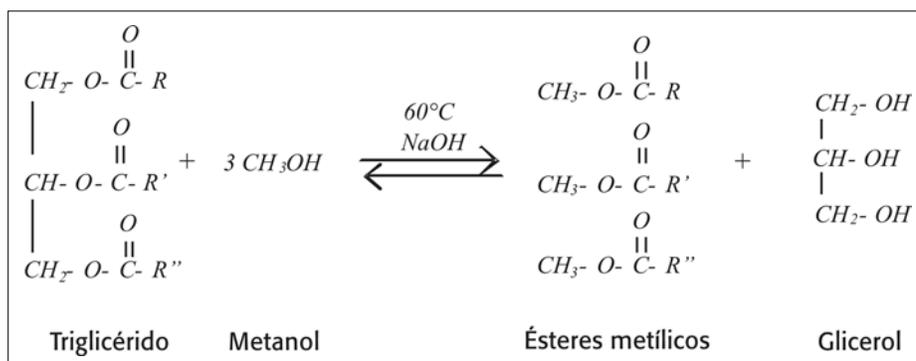


Figura 4. Reacción global de la transesterificación de triglicéridos (Darnoko y Cheryan, 2000)

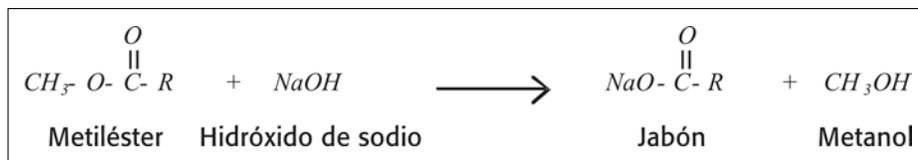


Figura 5. Conversión de metiléster a jabón (Foster, 2001)

Tabla 1. Propiedades de ésteres metílicos referenciados en publicaciones científicas y/o comerciales

Propiedades	Choo <i>et al.</i>	Stein y Baumann	De Groot	Henkel Company	Procter y Gamble	Cheminton Company
Valor ácido	0,28	0,2	1,2	3,8	0,8 máx,	0,4
Índice de yodo	19,7	< 0,5	0,1	0,19	0,1	0,3
Índice de saponificación	239,2	240	240	197	252	-
Peso molecular promedio	-	233	-	281	218	279

metiléster de ácidos grasos en un contactor de filamentos metálicos, que se encuentra en patentamiento actualmente, encontró un conjunto de condiciones de operación para determinar la cinética de la transesterificación de aceite de palma con soda y metanol; dicho contactor facilita una buena conversión, productividad y separación de los productos.

Un esquema simplificado del proceso de producción de ésteres metílicos a partir de aceite refinado, blanqueado y desodorizado de palma africana (RBD) se presenta en la figura 6. La transesterificación se lleva a cabo en un reactor de lotes, con una capacidad de 20 litros, provisto de una chaqueta de calentamiento con aceite térmico y agitación mecánica (300 – 500 rpm), como se observa en la figura 7. Se determinó que la concentración de la soda a usar que se agregará al aceite para iniciar la reacción, corresponde a 0,75% en peso respecto del aceite, mediante la disolución del hidróxido de sodio en el metanol bajo un leve calentamiento minutos antes de iniciar la reacción.

El reactor se encuentra provisto de un sistema de agitación mecánica con aspas, además está provisto de baffles en sus paredes internas para favorecer el contacto entre las sustancias reaccionantes. Una vez se carga la estearina y al finalizar la adición del metanol y el metóxido de sodio empieza a contabilizarse el tiempo de reacción. La reacción se sucede por espacio de 2 horas, con control de temperatura y reflujo total del metanol, para lo que se adaptan dos condensadores de igual longitud (30 cm), el primero de

espiral y el segundo de tubería recta lisa, con el fin de mantener una relación molar de 6:1 entre el metanol y la estearina, que es considerada la relación óptima (Freddman, 1984), la temperatura se fija en 60°C (la temperatura de ebullición del metanol en Bogotá es de 58,5°C) y se opera el proceso a presión atmosférica.

Mediante una transesterificación por catálisis básica (NaOH < 1% w/w) se utilizaron las condiciones de operación para asegurar una buena conversión y productividad en un reactor de tanque agitado, con lo cual se obtuvo una mezcla conformada principalmente por palmitato de metilo y estearato de metilo (Torres

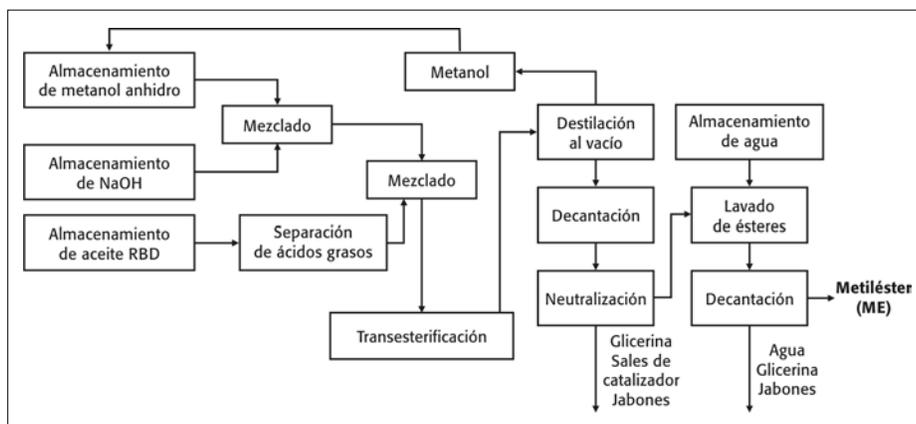


Figura 6. Esquema simplificado del proceso de obtención del metiléster a partir de aceite de palma refinado, blanqueado y desodorizado

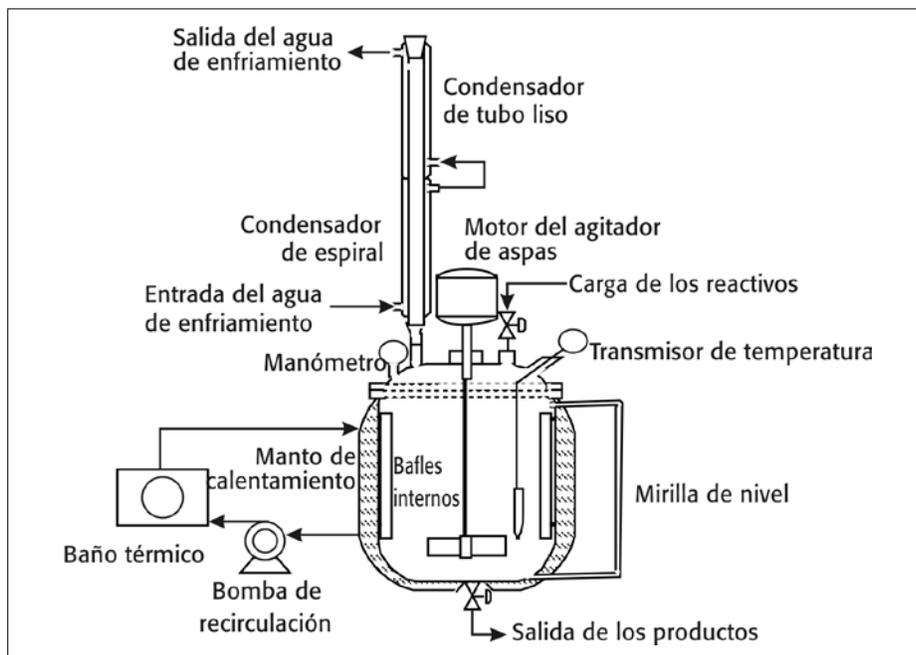


Figura 7. Esquema del reactor de tanque agitado con reflujo total, chaqueta de calentamiento y provisto de baffles

et al., 2005). Dicha mezcla se destiló al vacío varias veces para lograr la ausencia total de agua, lo que se verificó con el método de Karl Fischer; se caracterizó por cromatografía de gases (Narváez et al., 2005) y se almacenó para su disposición en el proceso de sulfonación.

El agente sulfonante SO_3

El otro reactante involucrado en la sulfonación se obtuvo a partir del óleum (20% - 65% peso/peso), mediante el despojamiento del SO_3 con la acción combinada del calentamiento (70°C), agitación mecánica (500 rpm) y burbujeo del óleum con nitrógeno. La composición de SO_3 como función del flujo de nitrógeno, utilizado en la experimentación a escala laboratorio, se determinó empíricamente mediante la reacción sobre una solución de ácido sulfúrico con la implementación de una columna semiempacada; se encontraron así las relaciones óptimas de flujo para las concentraciones deseadas de SO_3 en la corriente gaseosa de 3% a 7% vol/vol (De Groot, 1991; Ahmad et al., 1998).

El SO_3 existe en por lo menos tres modificaciones sólidas que se forman por la condensación de unidades de SO_3 en moléculas más grandes llamadas polímeros. A temperatura ordinaria, se puede presentar en tres formas: gamma (trímera), beta (polímera lineal) y alfa (polímera reticulada), cuyos puntos de fusión son respectivamente: $16,8^\circ\text{C}$, $32,5^\circ\text{C}$ y $62,3^\circ\text{C}$. En la figura 8 se aprecian las estructuras del SO_3 sugeridas mediante técnicas de difracción electrónica IR. El SO_3 es un material volátil; en estado líquido las formas alfa y beta se transforman rápidamente en la forma gamma, cuyo punto de ebullición es $44,7^\circ\text{C}$. En fase vapor existe únicamente el monómero.

El grupo SO_3H le confiere a la molécula del producto sulfonado un carácter polar, que lo hace compatible con compuestos polares, tales como el agua. A pesar de la introducción del grupo polar, la cadena aportada por la materia prima no pierde su carácter apolar, haciendo que la molécula resultante sea compatible con compuestos apolares. El resultado es una molécula compatible con compuestos polares y apolares, o hidrofílica-hidro-

fóbica. Esta característica puede cuantificarse mediante una sencilla medida denominada balance lipofílico hidrofílico (Hydrophile-Lipophile Balance -HLB-).

En los experimentos de desorción y posterior absorción del SO_3 a partir del óleum se utilizaron dos equipos. Para el despojamiento se realizaron tres acciones sobre el mismo tanque de almacenamiento del óleum en la planta: el calentamiento, la agitación y el burbujeo con nitrógeno. La corriente gaseosa es llevada a un retenedor de gotas para sustraer los vapores de ácido sulfúrico, luego pasa a un absorbedor o columna de vidrio de 40 cm de longitud y 2,54 cm de diámetro (1 pulgada), empacado con cilindros cónicos de vidrio (6 mm de diámetro) hasta una altura de 30 cm dispuestos al azar, el cual contiene agua acidulada (ácido sulfúrico).

El gas de arrastre proveniente del reactor de generación del agente sulfonante ingresa por el fondo de la columna y se

hace burbujear por medio de una placa porosa adaptada para tal fin, como se muestra en la figura 9(a). A intervalos de 2, 4 y 10 minutos se toman muestras para las respectivas lecturas del porcentaje de H_2SO_4 en el Laboratorio de Combustibles. Para los experimentos se usaron 200 mL de una solución de ácido sulfúrico 0,05N, y se derivó una toma desde el reactor de generación del agente sulfonante o tanque de almacenamiento del óleum, la cual se conecta por la parte inferior de la columna empacada, como se muestra en la figura 9(b). La columna cuenta en la parte superior con dos salidas, una para toma de muestras y una para el escape del gas de arrastre.

De acuerdo con la experimentación se deduce que la razón de cambio en las soluciones se debe a la absorción de SO_3 y la reacción química en la solución diluida de ácido sulfúrico. Por lo anterior se presenta un aumento en la concentración de SO_4^{2-} , la cual se determina mediante titulación volumétrica. Así se obtienen los porcenta-

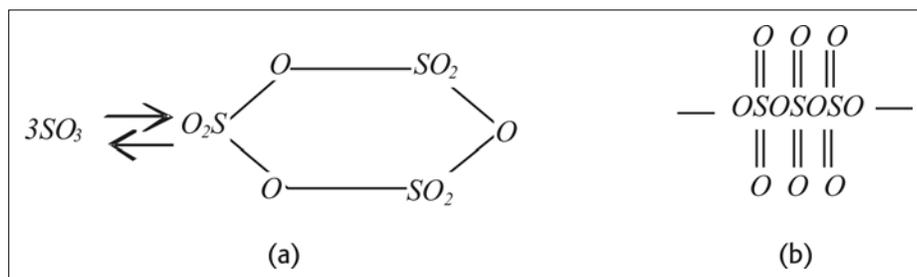


Figura 8. Polímeros del trióxido de azufre. (a) forma gamma; (b) forma beta; la forma alfa es similar a ésta pero con las cadenas unidas en estructura de capas (Knaggs y Nepras, 1997)

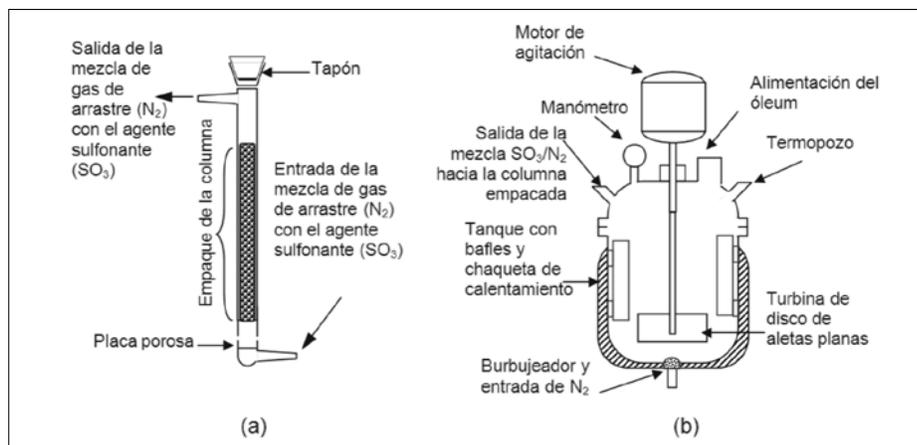


Figura 9. Esquema del dispositivo utilizado para determinar la absorción de SO_3 arrastrado mediante una corriente de nitrógeno; (a) columna empacada de absorción; (b) tanque agitado de almacenamiento del óleum

jes volumétricos del trióxido de azufre en la corriente de arrastre de nitrógeno. Se determinó una función exponencial de la absorción en la columna empacada, $\%SO_3 = 2 \times 10^{-5} (\text{flujo de nitrógeno})^2 + 0,0002$ (flujo de nitrógeno), $R^2 = 0,9778$.

Metilésteres sulfonados

Como se observa en la figura 10, en las etapas del proceso de sulfonación de ésteres metílicos se encuentra la etapa de acondicionamiento de las materias primas, seguida de la etapa de reacción en el reactor de película y la inmediata digestión para dar lugar a la formación y el reordenamiento de las moléculas. Las principales variables para el seguimiento durante el proceso de sulfonación son el porcentaje de SO_3 en la mezcla sulfonante, la relación molar entre el agente sulfonante y el líquido orgánico, la temperatura del reactor, la temperatura del reactor de digestión, la temperatura de neutralización y el tiempo de blanqueamiento, entre otras.

Los ésteres metílicos sulfonados (MES) son surfactantes aniónicos, producidos con la reacción de sulfonación de los ésteres metílicos de ácidos grasos. Químicamente se componen de carboxilatos grasos sulfonados en la posición alfa con respecto al grupo carbonilo, un grupo alquilo y un catión orgánico o típicamente inorgánico unido al grupo sulfónico. Dentro de la categoría de MES se incluyen las sales disustituidas en las que el grupo alquilo de la molécula es reemplazado por un catión. De manera general, este tipo de compuestos puede ser representado por las fórmulas mostradas en la figura 11.

Donde R puede ser una cadena comprendida entre C_{12} y C_{18} . Cuando el MES es derivado de la estearina de palma R está entre C_{16} y C_{18} . La neutralización generalmente se hace con sodio, pero puede hacerse con otros iones metálicos monovalentes, como el potasio, lo que confiere a la molécula otras propiedades de solubilidad. Durante la etapa de reac-

ción, el proceso debe estar diseñado para minimizar la formación de compuestos coloreados producto de la sulfonación de compuestos poliinsaturados. Las aplicaciones de los MES incluyen su uso como emulsificante para polimerización, adhesivos, agentes antiestáticos, baños de burbujas, intermediarios químicos, limpiadores, inhibidores de corrosión, agentes dispersantes, espumado, flotación de minerales, germicidas, lubricantes, limpieza de metales, metalurgia (procesamiento y molienda), recuperación de aceite, pinturas, fabricación de papel, champúes, suavizantes, uretanos, agentes humectantes, etc.

Efecto de los parámetros operativos en la sulfonación de metilésteres

El arrastre del SO_3 se estableció en el laboratorio como función del flujo de nitrógeno y se verificó midiendo la densidad del óleum gastado para determinar el SO_3 libre correspondiente para esa densidad y temperatura del ensayo (Kirk y Othmer, 1981; Ullmann, 1985). Una vez determinada la composición de la corriente sulfonante se realizaron ensayos en laboratorio, con el objeto de establecer las variables más significativas del proceso de sulfonación del éster metílico. El diseño de experimentos realizado se presenta junto con los resultados y el análisis de la influencia de las variables analizadas, para la evaluación del proceso de sulfonación de ésteres metílicos en un reactor por lotes en el laboratorio en las siguientes tablas. En este desarrollo experimental se buscó definir el efecto de tres variables como la relación molar SO_3 /éster metílico, la temperatura del proceso y el porcentaje volumétrico de SO_3 en la fase gaseosa, sobre el porcentaje de materia activa, el porcentaje de éster metílico no sulfonado porcentaje de aceite libre), el color por medio del análisis de color Klett (espectrofotómetro Génesis 5 Milton Roy) y el porcentaje de ácido sulfúrico que da una medida del SO_3 que se difundió en el éster metílico pero no reaccionó (Battagliani *et al.*, 1986; Yamada y Matsutani, 1996; Schmitt, 2001). A continuación se define el intervalo de estudios de cada una de las variables:

- Relación molar SO_3 /éster metílico: el intervalo de estudio para esta variable mantuvo una buena relación molar

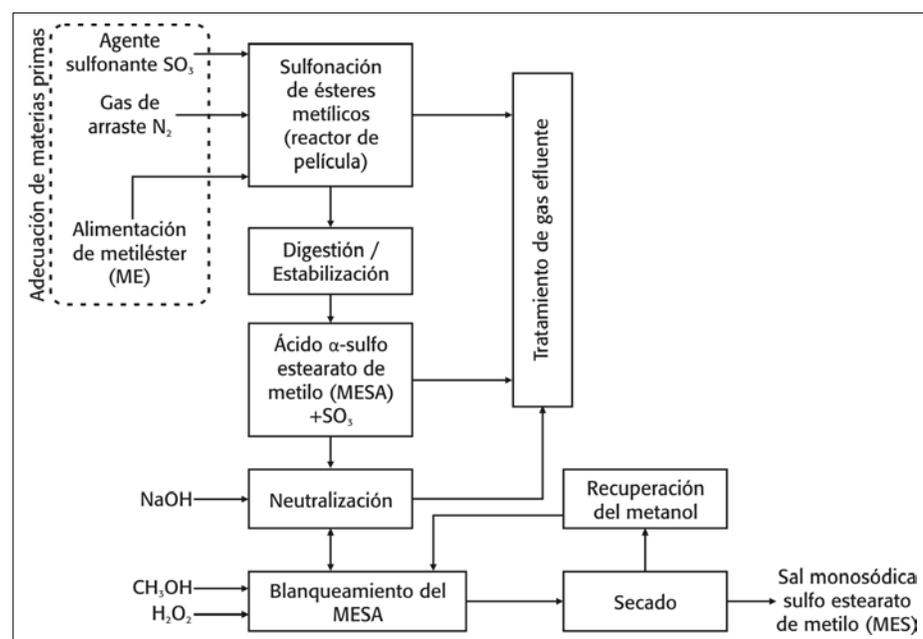


Figura 10. Diagrama del proceso industrial de sulfonación (MacArthur *et al.*, 1998)

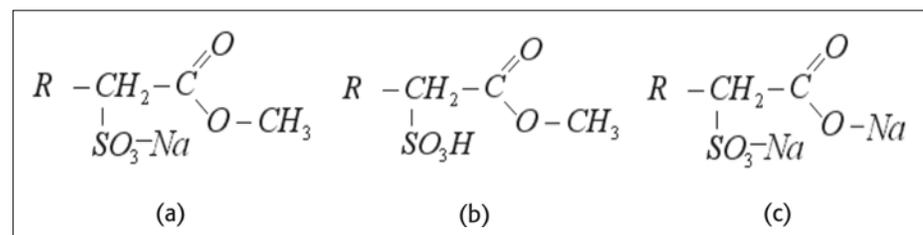


Figura 11. Moléculas de MES, (a) fórmula neutralizada, (b) fórmula ácida, (c) fórmula disal

de SO_3 /éster metílico, por lo tanto se tomaron los valores recomendados por la literatura en el proceso de obtención de dodecibenceno sulfonado (DDBS), como límites experimentales 1 y 1.2 (De Groot, 1991).

- Temperatura del metiléster: se toma el valor mínimo como el cercano al punto de cristalización del éster: 43°C y el valor máximo, el cercano al valor de operación en el reactor: 70°C .
- Porcentaje de SO_3 en el gas de la mezcla gaseosa que entra al sistema reaccionante: se determinó teniendo en cuenta los parámetros de operación que varios autores recomiendan en los procesos de DDBS, de forma que el intervalo es de 3% a 7% vol/vol SO_3/N_2 (De Groot, 1991).

Como el objetivo de este experimento es evaluar dentro de un intervalo de condiciones de operación el efecto de las variables en el proceso de sulfonación por lotes, la metodología de superficies de respuesta es adecuada. El propósito es optimizar las condiciones del proceso para obtener una alta productividad, lo que se logra mediante experimentos secuenciales que involucran las variables de interés. El criterio es el siguiente: la respuesta es una variable cuantificable continua que es una función suave pero desconocida de los niveles de n factores experimentales. La función de respuesta principal, cuando se grafica, es una superficie en $n+1$ dimensiones (Dean y Voss, 1999). Por lo tanto, la utilidad de una superficie de respuesta se ve en la posibilidad de ubicar dentro de un intervalo de variables experimentales, una combinación de condiciones de operación para la cual la respuesta se maximiza o minimiza. Los modelos de segundo orden permiten estimar eficientemente las superficies de respuesta, e incluyen los diseños compuestos centrales (CCD por su sigla en inglés), que son los más empleados y tienen cinco niveles por cada factor: $\pm 1, \pm \beta, \pm 0$.

Para el diseño de experimentos desarrollado en este trabajo se seleccionó un CCD rotatable con tres factores y siete puntos centrales. En la tabla 2 se presentan las variables de estudio y los niveles ± 1 de cada una de ellas. En la tabla 3 se muestra el experimento diseñado. El análisis de las variables de operación fue desarrollado

Tabla 2. Variables y niveles de estudio para la evaluación de la sulfonación en tanque agitado

VARIABLES	LÍMITE INFERIOR	LÍMITE SUPERIOR
Relación molar SO_3 /éster metílico	1	1,2
Temperatura del ME, $^\circ\text{C}$	50	70
Porcentaje de SO_3 en la corriente sulfonante, $\frac{V_{\text{SO}_3}}{V_{\text{SO}_3} + V_{\text{N}_2}} \times 100$	3	7

Tabla 3. Diseño de experimentos para la evaluación de la sulfonación de ésteres metílicos en el laboratorio

EXPERIMENTO	RELACIÓN MOLAR SO_3 /ÉSTER METÍLICO	TEMPERATURA DEL ME, $^\circ\text{C}$	PORCENTAJE DE SO_3 GAS DE ENTRADA
1	1,1	60	5
2	1,1	60	5
3	1,1	60	5
4	1,1	60	5
5	1,1	60	5
6	1	50	3
7	1,2	50	3
8	1	70	3
9	1,2	70	3
10	1	50	7
11	1,2	50	7
12	1	70	7
13	1,2	70	7
14	0,9	60	5
15	1,2	60	5
16	1,1	43	5
17	1,1	76	5
18	1,1	60	1,6
19	1,1	60	8,3

Número de factores experimentales: 3. Número de bloques: 1. Número de ejecuciones: 19.

con la ayuda del programa Statgraphics Centurion®. En la tabla 4 se presentan los resultados de la experimentación realizada a escala laboratorio en las condiciones presentadas en la tabla 3.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis de las variables en el laboratorio

Materia activa (metiléster sulfonado)

El incremento del porcentaje de trióxido de azufre tiene una acción positiva, probablemente porque se favorece la trans-

ferencia de masa en el éster metílico; también se puede observar la variación que presenta la temperatura del proceso y la relación molar SO_3/ME , los cuales acrecientan la sulfonación del éster metílico. Sin embargo, el cambio de pendiente que se presenta con respecto a la variable de temperatura del proceso se debe a la generación de reacciones colaterales, y la formación de productos indeseados que disminuyen el porcentaje de materia activa (Roberts, 1995).

El aumento del caudal del éster metílico manteniendo el porcentaje de SO_3

Tabla 4. Resultados del experimento de evaluación del proceso de sulfonación a escala laboratorio de ésteres metílicos

Experimento	Materia activa, %	Aceite libre, %	Ácido sulfúrico, %	Color Klett
1	62	25	0,30	61
2	60	26	0,38	66
3	62	25	0,40	64
4	63	38	0,46	64
5	63	32	0,40	65
6	46	20	0,31	70
7	52	40	0,28	84
8	55	35	0,25	65
9	65	36	0,28	80
10	58	27	0,36	38
11	64	32	0,34	82
12	60	29	0,34	84
13	69	23	0,40	85
14	57	38	0,33	79
15	59	31	0,33	86
16	48	35	0,30	58
17	50	37	0,42	60
18	40	39	0,23	41
19	68	28	0,30	38

constantes implica un aumento de todos los caudales. Dicho efecto tiene como consecuencia un aumento de la materia activa y una disminución del contenido en trióxido de azufre.

De estas curvas pueden confirmarse los efectos de las variables descritos anteriormente, en las cuales se presenta un comportamiento directo de la generación de materia activa frente al aumento de la relación molar $\text{SO}_3/\text{éster}$, ya que la reacción se favorece con el exceso del agente sulfonante. La figura 12 muestra el efecto de las variables principales: relación molar SO_3/ME , temperatura y $\%\text{SO}_3$

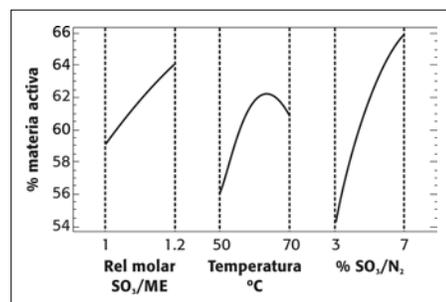


Figura 12. Efecto de las variables de estudio sobre el contenido de materia activa

sobre el porcentaje de materia activa. La generación de materia activa frente a la temperatura de la mezcla sulfonante es favorable hasta aproximadamente 65°C ; por este motivo la temperatura no debe ser menor al valor mencionado, pero tampoco mayor, puesto que luego se presenta un decrecimiento debido a la generación de reacciones colaterales. Caso contrario se aprecia con el porcentaje de SO_3 en la mezcla sulfonante, ya que resulta muy favorable el incremento de esta mezcla frente a la producción de materia activa. El aumento de la razón molar con una concentración de SO_3 constante implica un aumento simultáneo de la mezcla sulfonante (SO_3/N_2); este efecto causa un aumento del contenido en la materia activa.

Aceite libre (metiléster no sulfonado)

El efecto de las variables estudiadas sobre el porcentaje de materia no sulfonada es inverso al efecto que presentan en el porcentaje de materia activa, como se observa en la figura 13. Sin embargo, cuando la relación molar de SO_3/ME es mayor que 1,0 inicia un crecimiento; este cambio en el comportamiento de la variable puede explicarse con la sobresulfonación del

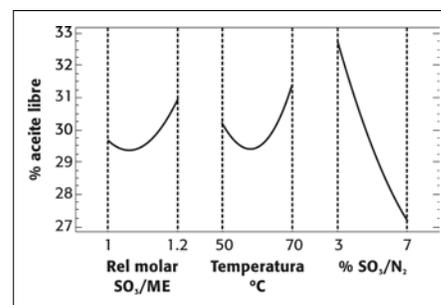


Figura 13. Efecto de las variables de estudio sobre el contenido de aceite libre

éster metílico y la formación de productos indeseados, lo que redundará en el incremento de la materia no sulfonada. Este fenómeno es verificado con la gráfica de la temperatura de la mezcla sulfonada que al alcanzar 60°C presenta un punto de inflexión y revierte su tendencia debido al aumento de reacciones colaterales. El porcentaje de materia no sulfonada decrece en la medida que aumenta el porcentaje de agente sulfonante en la mezcla gaseosa con nitrógeno, lo que está de acuerdo con los datos de la literatura.

Se puede notar en la figura 13 que al aumentar el porcentaje de SO_3 en el gas, disminuye el porcentaje de aceite libre; igual sucede con un aumento de la relación molar y la temperatura. Vale la pena mencionar que la presencia de otras sustancias de mayor grado de sulfonación (sobresulfonación) y los otros productos generados por las reacciones colaterales -los cuales no presentan las mismas características que sí posee el ingrediente activo sulfonado- son consideradas en el análisis de aceite libre como materia no sulfonada, por lo cual se hace necesario realizar un control riguroso de las variables en el proceso de sulfonación y llevar a cabo un proceso de optimización de las variables para maximizar la conversión del éster. Con lo anterior se debe asegurar que la relación molar SO_3/ME sea al menos de 1,0 y la temperatura de la chaqueta se mantenga en 60°C , incluyendo las temperaturas del proceso para la mezcla de gases y de ésteres que ingresen al cabezal de entrada del reactor de película. Finalmente, un exceso de SO_3 es necesario en la reacción para así disminuir la cantidad de aceite libre o materia orgánica no sulfonada.

Coloración

Se presentan en la figura 14 las curvas obtenidas para el color del producto en

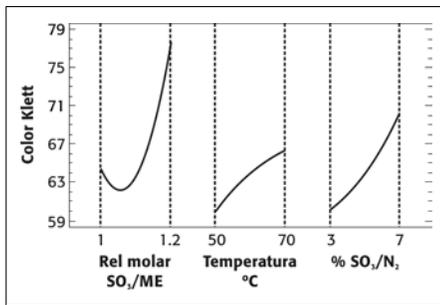


Figura 14. Efecto de las variables de estudio sobre la coloración (% transmitancia)

los valores límite de concentración de SO₃, sobre las cuales se puede mencionar que la variable de mayor influencia es la relación molar SO₃/éster metílico seguida por el porcentaje de SO₃. Todas las variables mostraron una influencia directa al aumento del color. Se observa claramente la influencia del agente sulfonante y el efecto de la temperatura en la reacción, ya que a mayor grado de sulfonación se presenta mayor coloración del producto. La influencia de las variables estudiadas sobre el color, en orden de importancia es el porcentaje de SO₃ seguida por la temperatura de los gases y la relación molar SO₃/éster metílico.

Contenido de SO₃ libre (disuelto en el producto)

La figura 15 muestra el efecto de las variables estudiadas sobre el porcentaje de ácido sulfúrico. De acuerdo con lo esperado, el incremento del porcentaje de trióxido de azufre tiene un efecto positivo. También se puede observar el efecto creciente en la presencia de SO₃ en el producto debido al aumento en la temperatura del proceso; como ya se mencionó anteriormente este comportamiento puede encontrarse relacionado con el favorecimiento en la transferencia de materia, pero el cambio en la pendiente

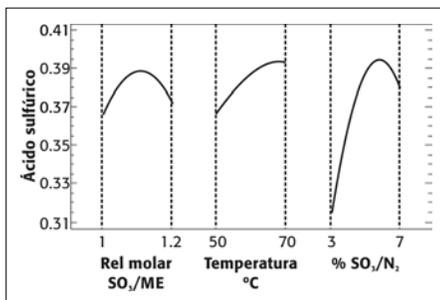


Figura 15. Efecto de las variables de estudio sobre el contenido de ácido sulfúrico

de todas las curvas resultante es causado por los efectos cinéticos favorecidos por el aumento de temperatura.

El incremento tanto de la relación molar como del porcentaje del trióxido de azufre en la mezcla sulfonante se puede explicar por la efectividad de la reacción resultante de un exceso de SO₃ que favorece el consumo de éste mismo para la generación de materia sulfonada. Por el contrario, una temperatura alta en el gas de entrada al reactor de película aumenta la acidez del producto, con trióxido orgánicamente combinado o disuelto.

CONCLUSIONES

La extracción del SO₃ desde el óleum por medio del calentamiento, la agitación y el arrastre con distintos flujos de nitrógeno puede ser utilizada para la sulfonación de ésteres metílicos de estearina de palma con resultados aceptables.

Los resultados muestran que es viable la obtención de ésteres metílicos sulfonados usando como agente sulfonante SO₃ derivado del óleum.

La experimentación realizada permitió determinar las variables influyentes en la sulfonación de ésteres metílicos y también establecer las condiciones de operación: la relación molar SO₃/ME: 1,1; la temperatura del proceso: 60°C y el porcentaje volumétrico de SO₃: 5% en la corriente sulfonante.

Las curvas presentadas en las figuras 12 a 15 reafirman las condiciones de operación óptimas para el proceso de sulfonación de ésteres metílicos, las cuales se pueden aplicar en el proceso de sulfonación a escala banco, piloto o industrial.

Se recomienda la construcción de una planta semiindustrial de sulfonación de ésteres metílicos derivados del aceite de palma que permita el aprovechamiento de un recurso propio, renovable, biodegradable y de alto consumo como agente tensioactivo.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue apoyado por el Instituto Colombiano para el Desarrollo de la

Ciencia y la Tecnología "Francisco José de Caldas" -Colciencias- bajo el contrato RC 389-2003 código 11010814678, y el Programa de Apoyo a Doctorados Nacionales a través del Convenio 067/2002 con la Universidad Nacional de Colombia.

REFERENCIAS

- Ahmad S, Ismael Z, Samsi J. 1998. Palm based sulphonated methyl esters and soap. *Journal of Oil Palm Research* 10:15-35.
- Ahmad S, Ismail Z, Rafiei A, Zainudin Z, Cheng HA. 1999. Solution properties of α -sulfonated methyl esters and soap mixtures. En: *Proceedings of the 1999 PORIM International Palm Oil Congress: Emerging Technologies and Opportunities in the Next Milenium*. Kuala Lumpur, 134-160.
- Ahmad S, Ismail Z, Rafiei A, Zainudin Z, Cheng HA. 1999. Sulphonated methyl esters from palm stearins. En: *Proceedings of the 1999 PORIM International Palm Oil Congress: Emerging Technologies and Opportunities in the Next Milenium*, 275-293.
- Ahmad S, Siwayanan P, Abd Murad Z, Abd Aziz H, Seng Soi H. 2007. Beyond Biodiesel. Methyl esters as the route for the production of surfactants feedstock. *International News on Fats, Oils and Related Materials* 18: 216-220.
- Battaglini G, Larson-Zobus J, Baker TG. 1986. Analytical methods for alpha sulfo methyl tallowate. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 63(8):1073-1077.
- Bernal F. 2001. El cultivo de la palma de aceite y su beneficio. *Federación Nacional de Cultivadores de Palma de Aceite -Fedepalma*.
- Bogaerts L. 1990. Ester: Performance oleochemicals for food and industrial usage. En: *Proceedings of the 1990 AOCS: World Conference on Oleochemicals into the 21st Century*. Thomas H. Applewhite (ed.), Kuala Lumpur, 251-255.
- Cheah KY, Choo YM, Ma AN, Basiron Y. 1998. Production technology of palm diesel. En: *Proceedings of the 1998 PORIM International Biofuel and Lubricant Conference*. Kuala Lumpur, 207-226.
- Choo YM, Cheah KY, Ma AN, Halim A, Ong ASH. 1990. Conversion of crude palm kernel oil into its methyl esters on a pilot plant scale. En: *Proceedings of the 1990 AOCS: World Conference on Oleochemicals into the 21st Century*. Thomas H. Applewhite (ed.), Kuala Lumpur, 292-295.
- Darnoko D, Cheryan M. 2000. Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 77(12):1263-1267.

- Dean A, Voss D. 1999. Design and Analysis of experiments. Springer Verlag, USA.
- De Filippis P, Giavarini C, Scarsella M, Sorrentino M. 1995. Transesterification process for vegetable oils: A simple control method of methyl ester content. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 72(11):1399-1404.
- De Groot WH. 1991. Sulphonation Technology in the Detergent Industry. Netherlands, Kluwer Academic Publisher.
- Drozd JC. 1991. Use of sulfonated methyl esters in household cleaning products. En: Proceedings of the 1990 AOCS: World Conference on Oleochemicals into the 21st Century. Thomas H. Applewhite (ed.), Kuala Lumpur, 256-268.
- Farris RD. 1979. Methyl Esters in the Fatty Acid Industry. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 56: 770A-773A.
- Freedman B, Pryde EH, Mounts TL. 1984. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 61(10): 1638-1643.
- Foster NC. 2004. Soaps, detergents, oleochemicals, and personal care products. Edited by Luis Spitz. AOCS Press. Champaign, Illinois.
- Ghazali R. 1999. Biodegradation and the evaluation of chemicals in the environment. *Palm Oil Development*, 27: 10-19.
- Gerhard K, Gerpen JV, Krahl J. 2005. The biodiesel handbook. AOCS Press. Champaign, Illinois.
- Gómez de Rodríguez LI. 1995. Proceso general para elaboración de aceites y grasas comestibles. *Química e Industria*, 19(1): 12-14.
- Haster RC. 1979. Hydrogenation of fatty acids. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 56(11): 732A-739A.
- Hovda K. 1993. Methyl ester sulphonation: process optimization. En: Proceedings of the 1993 PORIM International Palm Oil Congress: Update and vision chemistry and technology, 263-272.
- Hoyt JL, Sones EL, Sooter AJ. 1979. Separation and quantitative determination of active ingredients in detergent formulations. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 56: 701-703.
- Hulbert RC, Knott RF, Cheney HA. 1967. Apparatus for small scale sulfonation with SO₃. *Soap and Chemical Specialties* 42(6): 88-134.
- Inagaki T. 1990. Development of α -sulfo fatty acid esters. En: Proceedings of the 1990 AOCS: World Conference on Oleochemicals into the 21st Century. Thomas H. Applewhite (ed.), Kuala Lumpur, 269-271.
- Ingegard J, Martin S. 2001. Surfactants based on fatty acids and other natural hydrophobes. *Journal of Colloid and Interface Science* 6: 178-188.
- Irazoqui HA, Isla MA. 1996. La oleoquímica. Usos alternativos de los aceites vegetales, productos y aplicaciones de mayor valor comercial a partir de los ésteres y de la glicerina. *Aceites y Grasas*, 2(23): 171-188.
- Kirk RE, Othmer DF. 1981 *Encyclopedia of Chemical Technology*. USA. John Wiley & Sons. 3th edition, 13: 678-705; 22: 190-210.
- Knaggs EA, Nepras MJ. 1997. Sulfonation and sulfation. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th edition, John Wiley & Sons. New York, 23: 146-193.
- Kohashi H. 1990. Application of fatty acid esters for lubricating oil. AOCS. En: Proceedings of the 1990 AOCS: World Conference on Oleochemicals into the 21st Century. Thomas H. Applewhite (ed.), Kuala Lumpur, 243-250.
- Lewandowski H, Schwuger MJ. 2003. Novel surfactants, preparations, applications and biodegradability. Chapter 13: α -sulfo monocarboxylic esters. Edited by K. Holmberg. 2th edition. New York, Marcel Dekker.
- Lim WH, Ahmad S, Ismail Z. 2000. Physico-chemical properties of binary systems of alpha-sulphonated methyl ester derived from palm stearin and anionic surfactants. *Journal of Oil Palm Research* 12(2): 20-28.
- MacArthur BW, Brooks B, Sheats WB, Foster NC. 1999. Meeting the challenge of methylester sulfonation. En: Proceedings of the 1999 PORIM International Palm Oil Congress: Emerging technologies and Opportunities in the Next Millennium, 229-250.
- Maurer EW, Weil JK, Linfield WM. 1977. The biodegradation of esters of α -sulfo fatty acids. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 54: 582-584.
- Mesa DJ. 2006. Nuevas oportunidades para un posicionamiento estratégico del aceite de palma en el mercado mundial. XV Conferencia Internacional sobre Palma de Aceite. Federación Nacional de Cultivadores de Palma de Aceite - Fedepalma.
- Mesa DJ. 2006. La Agroindustria de la Palma de Aceite en Colombia. Federación Nacional de Cultivadores de Palma de Aceite - Fedepalma.
- Mongui NF. 1995. Refinación física de aceites y grasas comestibles. *Química e Industria* 19(1): 21-23.
- Narváez PC. 2006. Producción de ésteres metílicos de ácidos grasos en un reactor de película líquida descendente (Tesis doctoral). Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Ingeniería Química.
- Narváez RPC, Torres JA, Sánchez FJ, Ponce de León LF. 2005. Determinación por cromatografía de gases de alquil ésteres (metilo y etilo) de ácidos grasos. *Ingeniería e Investigación* 57: 58-62.
- Ong ASH, Kifli H, Hassan H, Chow CS. 1990. Palm oil as oleochemical raw materials. En: Proceedings of the 1990 AOCS: World Conference on Oleochemicals into the 21st Century. Thomas H. Applewhite (ed.), Kuala Lumpur, 82-87.
- Roberts DW. 1992. Qualitative correlations for the effects of chain branching on aquatic toxicity and micellisation of anionic surfactants. Comunicaciones presentadas a las Jornadas del Comité Español de la Detergencia, 23: 81-92.
- Roberts DW. 1998. Sulfonation technology for anionic surfactant manufacture. *Organic Process Research & Development* 2(3): 194-202.
- Roberts DW, Garret P. 1999. Esther sulphonates derived from non-methyl esters. En: Proceedings of the 1999 PORIM International Palm Oil Congress: Emerging technologies and Opportunities in the Next Millennium, 209-215.
- Roberts DW. 2001. Chapter 3: Manufacture of anionic surfactants. *Oleochemical Manufacture and Applications*. Editado por Frank D. Gustone and R. J. Hamilton. London, Sheffield Academic Press, CRC Press UK, 55-73.
- Roberts DW. 2007. The origin of color formation in methyl ester sulfonation. Comunicaciones presentadas a las Jornadas del Comité Español de la Detergencia, 37: 153-159.
- Satsuki T. 1994. Methyl ester sulfonates: A surfactant based on natural fats. Lion Corporation, Fabric Care Research Labs. En: Proceedings of the 3rd World Conference on Detergents: Global Perspectives. Arno Cahn (ed.). New York, AOCS Press, 135-140.
- Schmitt TM. 2001. Analysis of surfactant. 2nd edition. New York. Marcel Dekker.
- Sridharan R, Mathai IM. 1974. Transesterification reactions. *Journal of Scientific & Industrial Research* 33: 178-187.
- Stein W, Baumann H. 1975. α -sulfonylated fatty acids and esters: manufacturing process, properties, and applications. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 52: 323-329.
- Stirton AJ. 1962. α -Sulfo fatty acids and derivatives synthesis, properties and use. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 39: 490-496.
- Torres JA. 2008. Oportunidades de investigación en agroenergía. (Conferencia). En: II Taller del programa de I+D+I en Biocombustibles Plan Biocom, Colciencias.
- Torres JA, Rodríguez JM. 2007. Estudio comparativo de arcillas decolorantes utilizadas industrialmente en la operación de blanqueo de aceites de palma. *Publicaciones e Investigación* 1(1): 49-59.
- Torres JA, Sánchez CFJ, Narváez RPC, Ponce de León QLF. 2005. Obtención de estearato de metilo derivado de la estearina hidrogenada

- derivada de aceite de palma. *Revista de Investigaciones*, 4(2): 150-162.
- Torres JA, Sánchez FJ, Narváez PC. 2003. Análisis del proceso de producción de ésteres metílicos. En: *Memorias XXII Congreso Colombiano de Ingeniería Química*, 13-18.
- Torres JA, Rivas AI, Lizarazo F, Castañeda WJ. 2003. Oleoquímica, coyuntura de investigación y desarrollo en el área de aceites vegetales. En: *Memorias XXII Congreso Colombiano de Ingeniería Química*, 58-63.
- Ullmann F. 1985. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 5th edition. VCH Verlagsgesellschaft mbh, A14, A25.
- Urresta J, Ramírez A, Martínez C, Vargas L. 2000. Transesterificación del aceite de palma utilizando catalizadores soportados a base de Sn y Ni. *Revista Palmas* 21(1): 381-385.
- Wood BJ. 2008. Opportunities for oil palm R&D in further meeting the challenges of the new dynamics. *Revista Palmas* 29(1): 59-79.
- Yamada K, Matsutani S. 1996. Analysis of the dark colored impurities in sulfonates fatty acid methyl ester. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 73: 121-125.