



FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA

TESINA

Obtención de Ésteres de Glicerol y Metanol a partir de Grasas y Aceites

Presentada por Toribio García Villalobos
Para obtener el Título de Ingeniero Químico

Asesor: M. C. Delia Moreno Juárez

Mayo 2008



CON AMOR

*A las mujeres a las cuales debo
lo que soy*

Mi Abuelita

Mi Madre

Mi Esposa

A MIS HIJOS CON CARIÑO

JON Y EDGAR

MAYO 2008



U.M.S.N.H.

FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA

220-2007/2008

C.
TORIBIO GARCIA VILLALOBOS
PASANTE DE INGENIERIA
QUÍMICA
P R E S E N T E .

Por medio de la presente me permito informarle a usted que el tema de Memoria de Experiencia Laboral propuesta, ha sido revisado y autorizado, conforme al contenido presentado **“Obtención de esteres de glicerol y metanol a partir de grasas y aceites”**. misma que se desarrollará bajo el siguiente índice.

Sumario
Introducción
Capitulo I. Procesamiento de grasas y aceite
Capitulo II. Usos de los derivados industriales de grasas y aceites
Capitulo III. Importancia de la producción
Capitulo IV. Reacciones para la obtención de esteres
Capitulo V. Descripción de los procesos para la obtención de esteres grasos a nivel industrial
Capitulo VI. Selección del proceso de producción
Capitulo VII. Blanqueo y refinación de grasas y aceites
Capitulo IX. Transesterificación
Capitulo X. Costos y rendimiento en la producción de esteres de glicerol y metanol
Apéndice
Bibliografía

Para la revisión de dicho trabajo fungirá como asesora la C. M.A. Delia Moreno Juárez Profesora de la Facultad de Ingeniería Química.

A T E N T A M E N T E .
Morelia, Mich., 04 de Diciembre del 2007

M. en A. DELIA MORENO JUAREZ
DIRECTORA DE LA FACULTAD



C.c.p. La secc. de certificación y titulación



U.M.S.N.H.

**FACULTAD DE
INGENIERIA QUIMICA**

Of. No. 219/2007/2008

**C.
TORIBIO GARCIA VILLALOBOS
PASANTE DE INGENIERIA QUIMICA
P R E S E N T E.**

Por este conducto me es grato hacer de su conocimiento, para los efectos conducentes que la Dirección de la Facultad de Ingeniería Química, le autoriza la opción por Titulación Por: **Memoria de Experiencia Laboral.**

Para tales efectos su mesa de jurado para la realización del correspondiente Examen Recepcional estará integrada por:

| | | |
|--------------------------------------|-----------------------|--------------------|
| ING. LEONARDO TENORIO CANCINO | (PRESIDENTE) | (7202393-7) |
| DR. JOSE LUIS RICO CERDA | (VOCAL) | (9400040-9) |
| M.A. DELIA MORENO JUAREZ | (VOCAL) | (8800066-4) |
| DR. JAIME ESPINO VALENCIA | (SUPLENTE) | (6400194-0) |

ATENTAMENTE.

Morelia, Mich. 04 de Diciembre de 2007.

**M. A. DELIA MORENO JUAREZ
DIRECTORA DE LA FACULTAD**

U.M.S.N.H.



**FACULTAD DE INGENIERIA
QUIMICA**

C. c. p. Ing. Leonardo Tenorio Cancino
C. c. p. Dr. José Luis Rico Cerda
C. c. p. M.A. Delia Moreno Juárez

INDICE

SUMARIO

| | |
|---------------|-----------|
| INTRODUCCIÓN | Página 1 |
| CAPÍTULO I | Página 3 |
| CAPÍTULO II | Página 22 |
| CAPÍTULO III | Página 25 |
| CAPÍTULO IV | Página 32 |
| CAPÍTULO V | Página 45 |
| CAPÍTULO VI | Página 47 |
| CAPÍTULO VII | Página 54 |
| CAPÍTULO VIII | Página 60 |
| CAPÍTULO IX | Página 66 |
| CAPÍTULO X | Página 72 |
| APENDICE | |
| BIBLIOGRAFIA | |
| GLOSARIO | |

SUMARIO

Esta tesis está basada en su parte teórica en el material publicado por diversos libros y revistas especialistas en el área; así como también información publicada en la Internet, los cuales se indican en la bibliografía.

En su parte práctica está basada en a experiencia adquirida durante los años trabajados en este ramo industrial; sobre todo para la selección de procesos y equipos de proceso.

CAPITULO I

PROCESAMIENTO DE GRASAS Y ACEITES.

En este capítulo se dan las definiciones de lo que son las grasas y aceites, ácidos grasos; se describen las principales fuentes de obtención de grasa y aceites y sus procesos de extracción. También se describen los procesos empleados por la industria oleoquímica para la obtención de una diversidad de productos y que son utilizados por diferentes industrias. Se incluyen diagramas que ilustran su procesamiento.

CAPITULO II

USO DE LOS PRODUCTOS Y SUBPRODUCTOS DE GRASAS Y ACEITES

Aquí se hace referencia de los mercados de grasas y aceites en el mundo. Y se da un panorama general de la aplicación de productos derivados de grasas y aceites por diferentes industrias.

CAPITULO III

IMPORTANCIA DE LA PRODUCCION DE ESTERES DE GRASAS Y ACEITES EN LA ACTUALIDAD

De los derivados oleoquímicos los ésteres son el grupo de más importancia durante las últimas décadas; en este capítulo se dan cifras del mercado mundial de estos productos. Se describen algunos esteres grasos y se enlistan algunas de sus principales aplicaciones y usos en la industria.

CAPITULO IV

REACCIONES PARA LA OBTENCION DE ESTERES GRASOS

En este apartado se describen a detalle las reacciones y los mecanismos de reacción para la obtención de esteres grasos. Analizando específicamente dos reacciones que son de especial interés para éste documento

CAPITULO V

DESCRIPCIÓN DE LOS PROCESOS PARA LA OBTENCIÓN DE ÉSTERES GRASOS A NIVEL INDUSTRIAL

En esta parte del documento se describen los procesos industriales para la obtención de esteres grasos por esterificación y por transesterificación de grasas y aceites.

CAPITULO VI

SELECCIÓN DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN

Este capítulo hace referencia de los procesos industriales utilizados para la obtención de monoestearato de glicerilo y esteres metílicos. Se describen diferentes tipos de reactores. Y se realiza una tabla de comparaciones de los diferentes procesos industriales; para finalmente realizar la selección de un proceso para obtener esos productos.

CAPITULO VII

BLANQUEO Y REFINACIÓN

Al definir un proceso de producción en el capítulo anterior nos encamina a los diferentes procesos que han de realizarse para obtener los productos mencionados antes. El blanqueo y refinación es el primer paso. Este proceso es de suma importancia para la obtención de prácticamente todos los derivados oleoquímicos y aquí se realiza una descripción a detalle del proceso, equipos y condiciones de operación. Se incluye diagrama de flujo del proceso.

CAPITULO VIII

HIDROGENACIÓN

La hidrogenación es quizá el proceso mas utilizado en la industria; una amplia variedad de productos son obtenidos por reacciones de hidrogenación. En este capitulo se describe la reacción de hidrogenación y sus mecanismos. Se describe el proceso y los diferentes tipos de reactores utilizados en la industria para efectuar esta reacción, analizando particularmente la hidrogenación de grasas y aceites.

CAPITULO IX

TRANSESTERIFICACIÓN

En este capítulo se realiza la descripción del proceso de transesterificación de grasas y aceites; particularmente la obtención de dos productos de suma importancia en la industria como lo son el monoestearato de glicerilo y los esteres metílicos.

CAPITULO X

RENDIMIENTOS EN LA PRODUCCIÓN LA PRODUCCIÓN DE ÉSTERES DE GLICEROL Y METANOL

Esta es tal vez la parte importante de este documento, aquí se esquematiza todo el proceso para la obtención de monoestearato de glicerilo y esteres metílicos, cada uno por separado y en ellos se establecen los balances de materiales. Se hacen gráficos donde se puede observar que factores afectan y que tanto en la manufactura de dichos productos.

INTRODUCCION

Después del petróleo las grasas y aceites vegetales son la principal fuente de obtención de una diversidad de productos de gran demanda industrial. Un aspecto de suma importancia, y que no debemos olvidar es que estos recursos son renovables, así que por ésta razón merecen especial atención alrededor del mundo. La demanda de grasas y aceites para oleoquímicos será ciertamente incrementada, ya que cada vez más se utilizan productos que no dañen al medio ambiente, y estos se sintetizan a partir de esos elementos de la biomasa.

Por otro lado la mayor parte de los derivados del petróleo es utilizada para la obtención de combustibles, sin embargo los altos precios de éste y las preocupaciones cada vez mayores por el cambio climático; están conduciendo la inversión y la innovación tecnológica hacia el sector de los biocombustibles .De ésta forma los países y el sector industrial ven en la bioenergía renovable un sustituto de los combustibles fósiles.

En cuanto al impacto ambiental, la biomasa suele ser un combustible más limpio en azufre y metales que los combustibles fósiles y no contribuye al llamado efecto invernadero. En efecto, al quemar un combustible ya sea fósil o biomasa se genera un gas, dióxido de carbono (CO_2), que es el principal responsable (no el único) del calentamiento global del planeta por efecto invernadero, entonces ¿por qué el dióxido de carbono procedente de la combustión del petróleo sí contribuye al calentamiento global del planeta y el procedente de la biomasa no?

Como la biomasa utilizada para la generación de oleoquímicos proviene principalmente de las plantas, que utilizan el bióxido de carbono, de la atmósfera para su crecimiento, el incremento de la producción de aceites traería consigo el potencial de ayudar a emisiones compensadas de bióxido de carbono. En definitiva, las plantas toman dióxido de carbono de la atmósfera para la fotosíntesis y nosotros devolvemos dicho dióxido de carbono a la atmósfera cuando utilizamos dichas plantas o sus derivados como combustible. El balance global es nulo y la biomasa como combustible no contribuye al aumento del dióxido de carbono en la atmósfera. No ocurre lo mismo con el petróleo o el carbón ya que han sido necesarios muchos millones de años para fijar el dióxido de carbono que generan en su combustión. Se puede decir que el petróleo y el carbón son "biomasa fósil". (1)

Así mismo los combustibles fósiles que son actualmente la principal por no decir la única fuente de generación de energía eléctrica, tienen en los biocombustibles el potencial de proporcionar un cuarto de las necesidades energéticas del mundo dentro de una generación, según analistas de la Organización de Alimento y de Agricultura de las Naciones Unidas (FAO).

Esos biocombustibles son principalmente Esteres Grasos de Alcoholes Ligeros; principalmente de metanol y etanol (también obtenidos de vegetales). De aquí la importancia de analizar en este documento la Obtención de Esteres Metílicos a partir de Grasas y Aceites.

De igual manera los Esteres de Polialcoholes tienen una gran demanda por la industrias alimenticia, emulsificantes, cosméticos, lubricantes, textiles, plásticos, por esto el estudio de uno de los principales productos de importancia comercial que conforman esta vasta familia de productos como lo es el Monoestearato de Glicerilo.

(1) Biomasa y Biocombustibles.
Ignacio Ballesteros
España

CAPITULO I

PROCESAMIENTO DE GRASAS Y ACEITES (DEFINICIONES)

1.1 Grasas Aspectos Generales

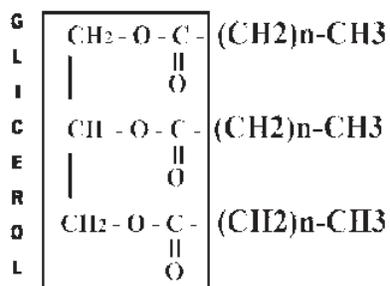
Definición

Las grasas son compuestos orgánicos que se forman de carbono, hidrógeno y oxígeno. Pertenecen al grupo de las sustancias llamadas lípidos y vienen en forma líquida o sólida. Todas las grasas son combinaciones de ácidos grasos saturados y no saturados.

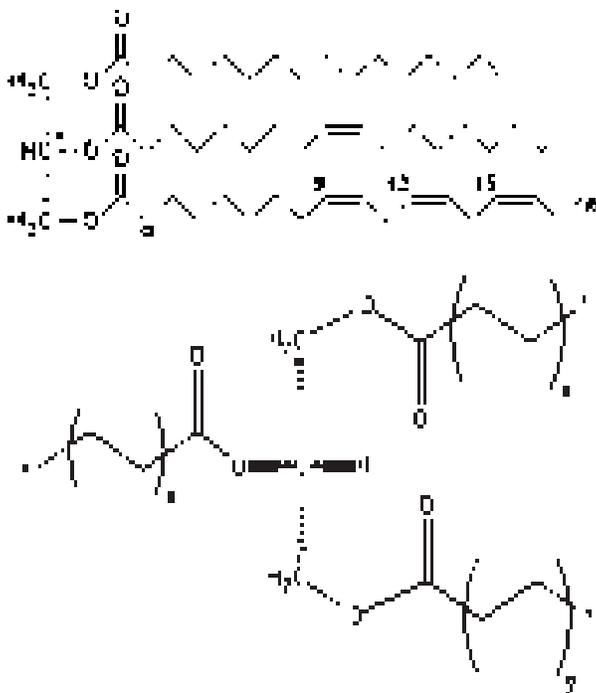
Grasas y Aceites o Triglicéridos, son un grupo de compuestos orgánicos existentes en la naturaleza que consisten en ésteres formados por tres moléculas de ácidos grasos y una molécula del alcohol (glicerol). Son sustancias aceitosas, grasientas o cerosas, que en estado puro son normalmente incoloras, inodoras e insípidas. Las grasas y aceites son más ligeros que el agua e insolubles en ella; son poco solubles en alcohol y se disuelven fácilmente en éter y otros disolventes orgánicos. Las grasas son blandas y untuosas a temperaturas ordinarias, mientras que los aceites fijos (para distinguirlos de los aceites esenciales y el petróleo) son líquidos. Algunas ceras, que son sólidos duros a temperaturas ordinarias, son químicamente similares a las grasas.

Las grasas y los aceites son ésteres (un alcohol más tres ácidos grasos). Como el Polialcohol que los forma es el glicerol, se los llama también triglicéridos.

Ver esquema 1.1a y 1.1b



Esquema 1.1 a Representación general de un triglicérido



Esquema 1.1 b Estructura general de un triglicérido

En base a su origen, las grasas se clasifican en animales, vegetales y mezclas. Dentro de las grasas de origen animal hay grasas polinsaturadas (origen marino), grasas insaturadas (grasa de aves), moderadamente insaturadas (manteca porcino), saturadas (sebo vacuno) y mezclas de todas las anteriores. Dentro de las grasas vegetales, tenemos unos aceites más insaturados (girasol, maíz o soja) que otros (oliva, palma o coco). Un tercer grupo de lípidos de interés creciente es el formado por mezclas de grasas y subproductos industriales cuya materia prima original es la grasa. En este grupo tenemos las oleínas, las lecitinas, las grasas de freiduría, los subproductos industriales y los destilados procedentes de la refinación de aceites y de los ácidos grasos

1.2 Ácidos Grasos Definición

Un **ácido graso** es una molécula orgánica formada por una larga cadena que consta de los elementos carbono (**C**), hidrógeno (**H**) y oxígeno (**O**) formando una cadena de carbono, en cuyo extremo hay un grupo carboxilo (**-COOH**). Cada átomo de carbono se une al siguiente y al precedente por medio de un enlace covalente sencillo. Al

átomo de su extremo le quedan libres tres enlaces que son ocupados por átomos de hidrógeno (H_3C -). Los demás átomos tienen libres dos enlaces, que son ocupados igualmente por átomos de hidrógeno ($\dots -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\dots$).

En general (aunque a veces no), podemos escribir un ácido graso genérico como: **R-COOH**, en donde **R** es la cadena hidrocarbonada que identifica al ácido en particular, y éste puede ser saturado o insaturado.

Los **ácidos grasos saturados** son aquellos con la cadena saturada por átomos de hidrógeno, por lo tanto no tienen ningún enlace covalente doble en su estructura. Son más comunes en las grasas animales. Además, los ácidos grasos saturados sólo tienen enlaces simples entre sus átomos de carbono, y sus cadenas son lineales.

Los **ácidos grasos insaturados** son ácidos carboxílicos de cadena larga con un o varios dobles enlaces entre los átomos de carbono. La posición de la insaturación se indica a veces con la letra griega omega y un número. El número designa en qué enlace contando desde el final de la cadena (omega es la última letra del alfabeto griego y por lo tanto indica que hay que empezar a contar desde el final) se encuentra la insaturación.

En el **APENDICE I, TABLA 1.1** se da una descripción de los principales ácidos grasos que se conocen; así mismo se indica su nombre químico de acuerdo a la nomenclatura de la **IUPAC**

Ver **APENDICE I** ahí se describe la composición típica de algunas grasas y aceites. **TABLA 1.2**

1.3 Procesamiento de Grasas y Aceites

Los métodos de obtención de las grasas y aceites son muy variados y van desde la simple extracción por trituramiento, fusión y mezcla de la materia prima originaria, hasta procedimientos físicos y químicos muy complejos como la extracción con solventes, hidrogenación, interesterificación, transesterificación, destilación, saponificación, etc., los cuales dan como resultado una gama muy amplia de productos intermedios y finales.

1.3.1 Extracción

La mayoría de aceites vegetales se obtienen hoy en día por extracción con solventes; los cuales dan mejores rendimientos, son más rápidos y menos costosos. El solvente más común es el hexano. El **diagrama de flujo 1.1** ilustra el proceso para la extracción de aceite de soya.

Otra ruta es la extracción física, la cual no utiliza solventes. Este es hecho de la manera tradicional, utilizando diferentes y variados tipos de extracción mecánica, se utiliza para la producción de los más tradicionales aceites (e.g. aceite de oliva).

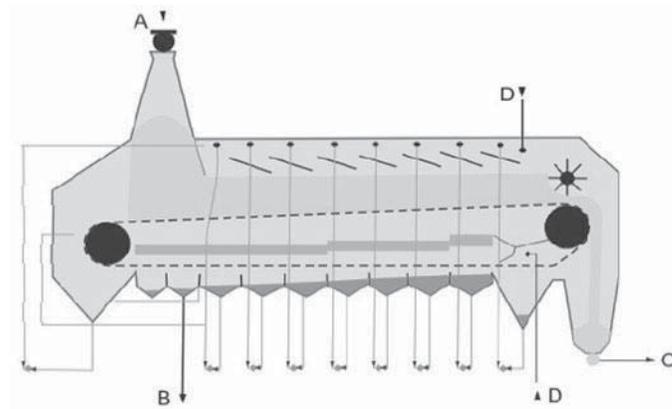
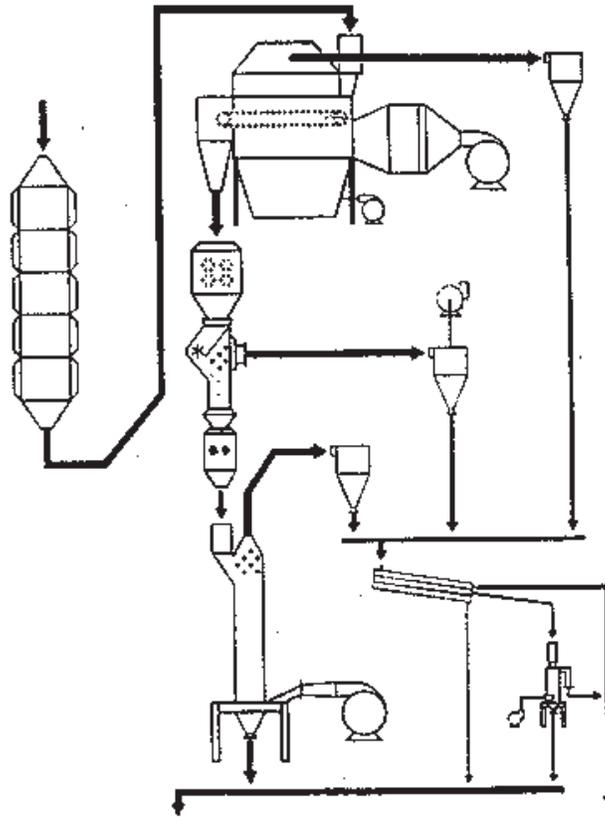
La utilidad de estos productos es igualmente amplia, siendo sus usos más reconocidos En los campos de la alimentación humana principalmente, alimentación animal y el uso industrial. Los partidarios de la comida saludable prefieren aceites obtenidos por éste método. Existen tres métodos para la extracción física, a saber:

- ✓ Prensado por Expeller
- ✓ Prensado por Tornillo
- ✓ Ram press (prensa, pistón , etc)

En el **diagrama de flujo 1.2** se puede apreciar el prensado por expeller

Los procedimientos industriales más importantes para la producción de grasas son: fusión, expresión y extracción por disolventes. El procedimiento utilizado para la obtención de grasas animales no es nada complejo. Consiste en el calentamiento de los tejidos del animal ricos en grasas, como los panículos adiposos o también los tejidos procedentes de residuos del matadero. En las grasas marinas se aplica el mismo sistema de obtención que las grasas animales terrestres. En ambos casos se realiza una extracción húmeda en la que se calientan los trozos de carne o pescado con vapor de agua para conseguir la fundición de las grasas. Una vez fundidas flotan formando una capa sobre el agua (los restos de tejidos sedimentan debajo). Finalmente, la grasa fundida se separa mediante decantación y más recientemente por centrifugación. La fusión se emplea, casi exclusivamente, para la producción de grasas animales.

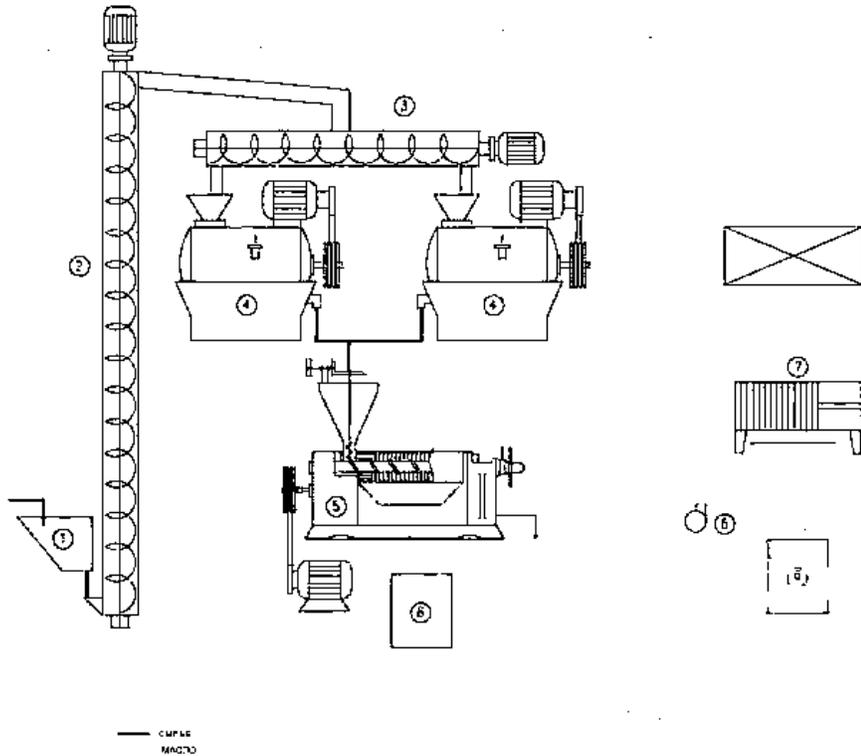
El **diagrama de flujo 1.3** representa el proceso efectuado para la obtención de grasa animal.



- A. ALIMENTACION SOYA EN HOJUELAS.
- B. MISCELA.
- C. HOJUELAS AGOTADAS / TORTA.
- D. SOLVENTE.

DIAGRAMA DE FLUJO 1.1 Obtención de Aceite de Soya.

<http://www.muezhestindia.com/>



- 1) Tolva de Recepción , 2) Elevador Helicoidal, 3) Dosificador de Gusano, 4) Molino, 5) Expeller, 6) Bomba de Aceite, 7) Filtro Prensa.

DIAGRAMA DE FLUJO 1.1 Obtención de Aceite por Expeller

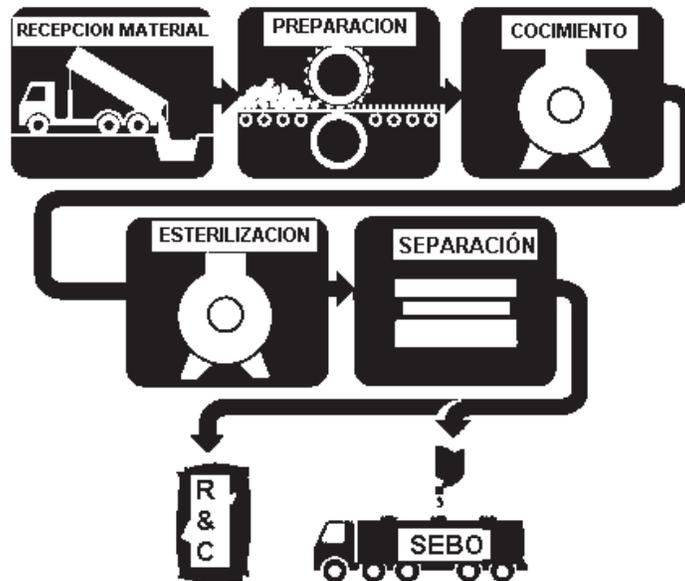


DIAGRAMA DE FLUJO 1.2a Obtención de Grasa Animal

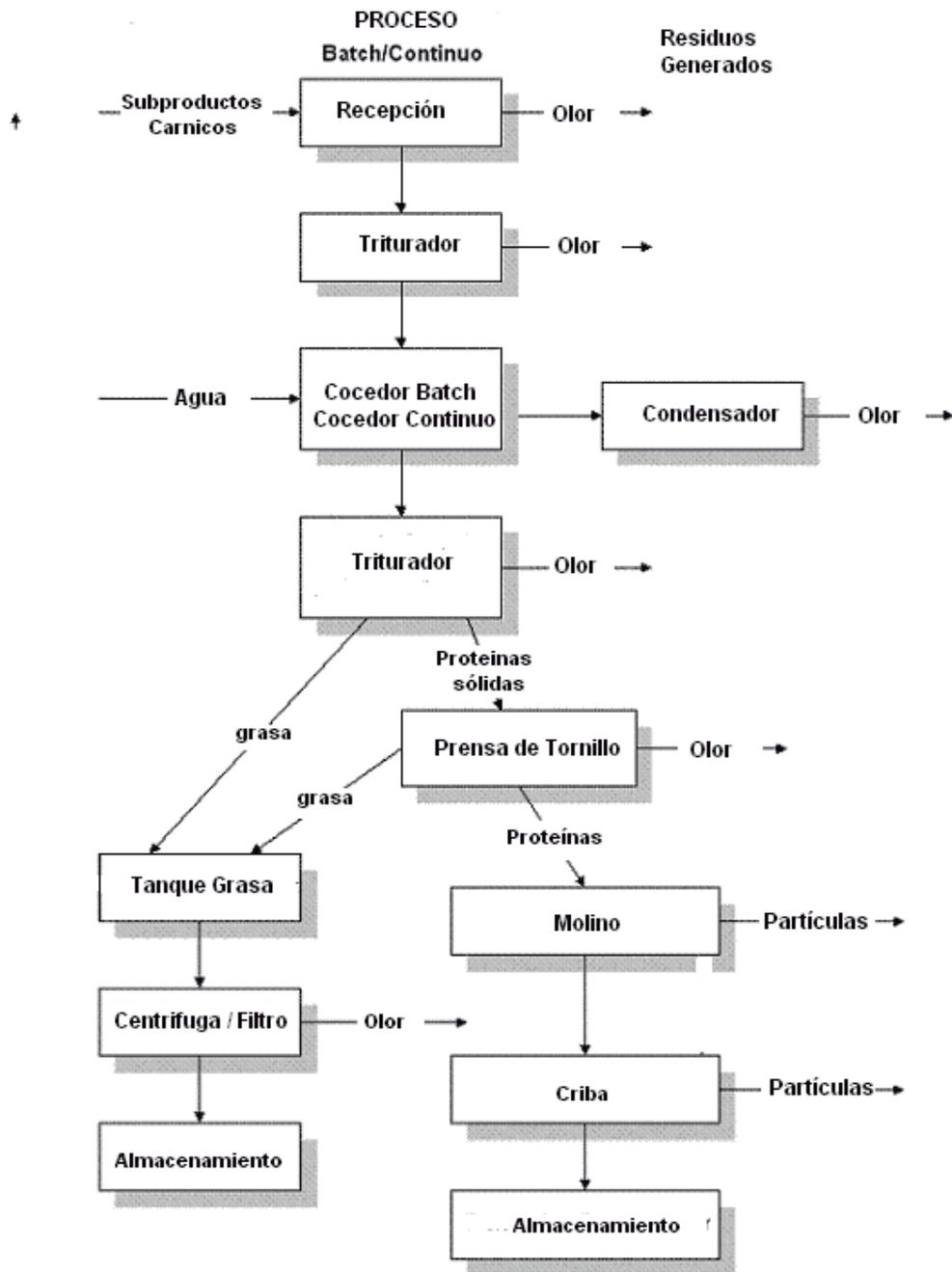
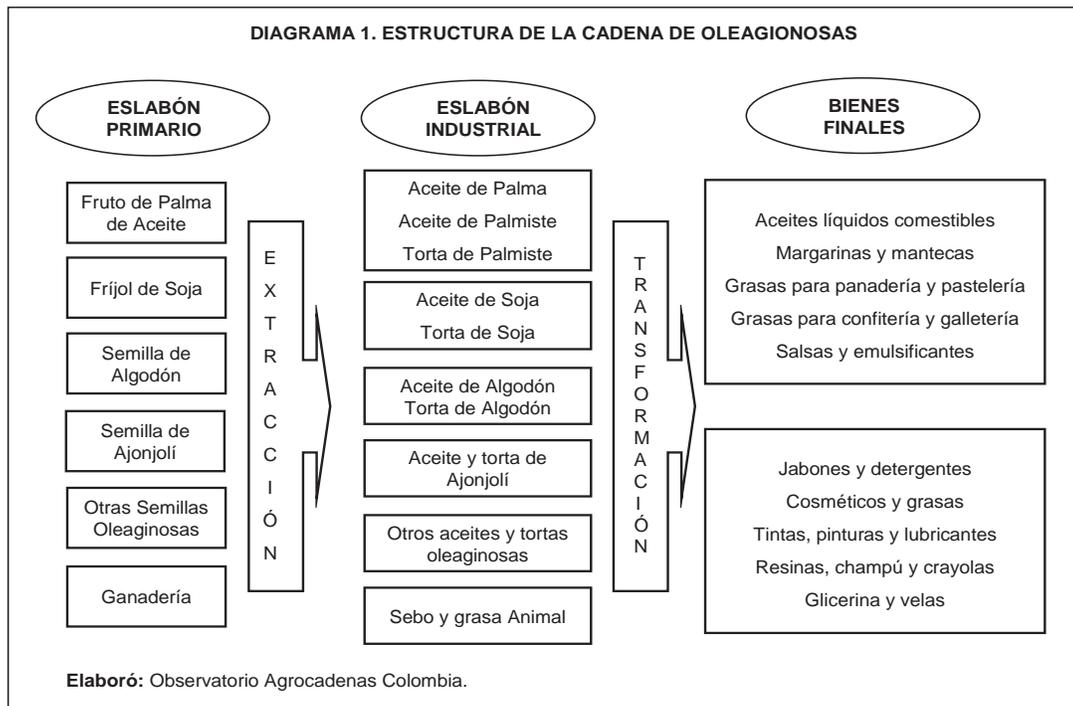


DIAGRAMA DE FLUJO 1.2b Obtención de Grasa Animal Comestible

1.4 INDUSTRIALIZACION DE GRASAS Y ACEITES

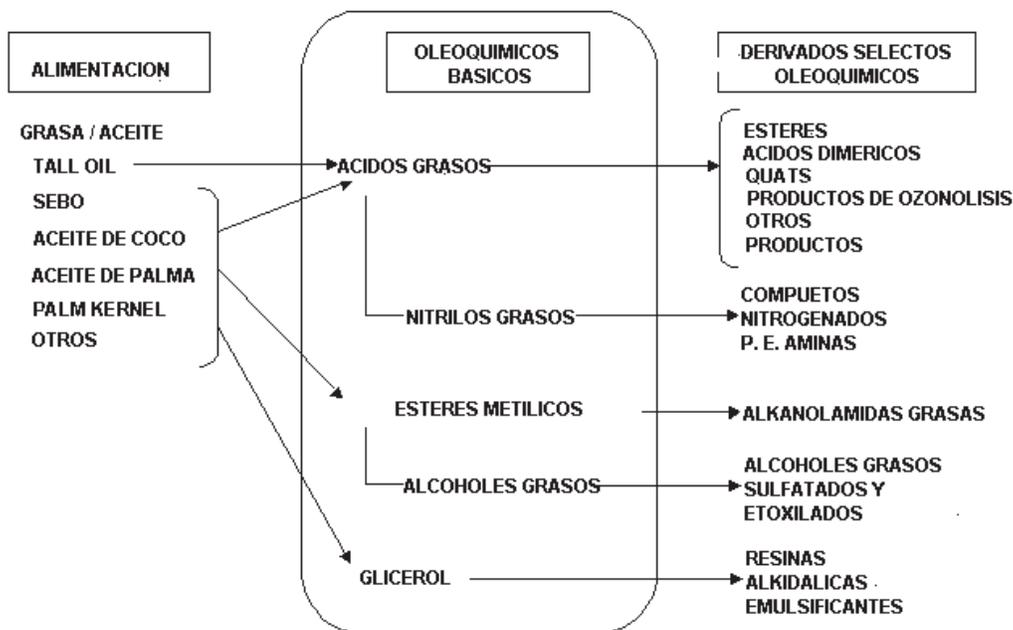
En el esquema 1.3 se puede apreciar como la industria de los aceites y grasas comprende una amplia variedad de productos que pueden ser sustitutos o complementarios en el consumo final o en la producción de otros bienes. Abarca desde la producción de la materia prima agropecuaria hasta la obtención de los aceites refinados y derivados. En el se presenta una breve descripción de la fase agroindustrial e industrial de los aceites y grasas. Los principales productos primarios son el aceite en frijol soja, fruto y almendra de la palma africana y material animal. Entre los productos intermedios se destacan los aceites crudos, la estearina, la oleína y los sebos. Por último, entre los productos finales se encuentran los aceites comestibles refinados líquidos, cremosos o sólidos, mantecas, margarina, y finalmente se mencionan algunos usos de los derivados oleoquímicos.



ESQUEMA 1.3 Cadena Productiva de Grasas y Aceites.

Los aceites y grasas tienen aplicaciones limitadas en su estado natural; por lo que requieren modificarse para alterar, mejorar o adaptar sus características físico-químicas a los parámetros requeridos para su utilización en la industria alimenticia y en otras aplicaciones industriales. La diversidad de reacciones que se pueden realizar con las grasas y aceites, nos conducen a la elaboración de una infinidad de productos.

Ver Esquema 1.4



ESQUEMA 1.4 Productos Obtenidos por la Ruta Oleoquímica.

Una diversidad de productos pueden ser fabricados a partir de grasas y aceites. En general todos ellos pueden ser procesados de manera similar, realizando solo pequeños cambios en las condiciones de operación de los procesos para cada tipo de grasa o aceite. En el diagrama de flujo 1.5 a se muestran los procesos para la obtención de un gran número de productos, derivados de aquellos.

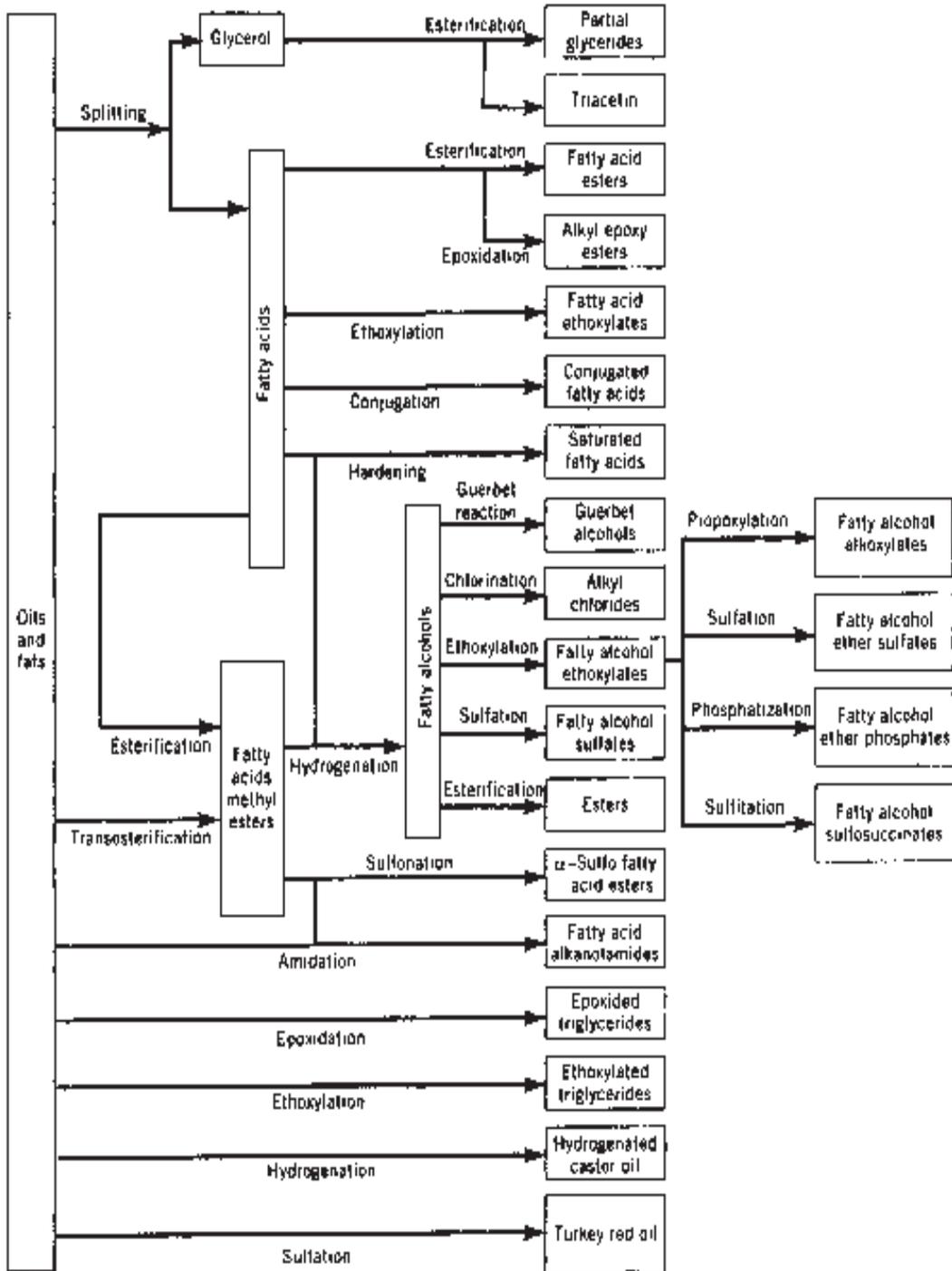


DIAGRAMA DE FLUJO 1.5 Procesos para la Industrialización de Grasas y Aceites

1.5 DESCRIPCIÓN DE PROCESOS

1.5.1 Splitting (Hidrólisis)

Hay cuatro métodos conocidos para la hidrólisis de de grasa, a saber: (1) Proceso Twitchell , (2) Proceso Batch en Autoclave (3) Proceso Continuo en Autoclave : Contipercol y Unitower . (4) Proceso Enzimático.

En nuestro caso solo describiremos brevemente el proceso continuo realizado en una sola columna. La hidrólisis es el proceso mayormente utilizado para la obtención de ácidos grasos crudos, éste proceso utiliza; agua desmineralizada, vapor, alta presión ($400-700 \text{ lb/plg}^2$) y alta temperatura ($400-500^\circ \text{ F}$) ; el proceso hidroliza las grasas y aceites en glicerina diluida y ácidos grasos crudos; es un proceso altamente eficiente pues se obtienen excelentes rendimientos y alta calidad de los productos. El diagrama de flujo 1.4 representa éste proceso.

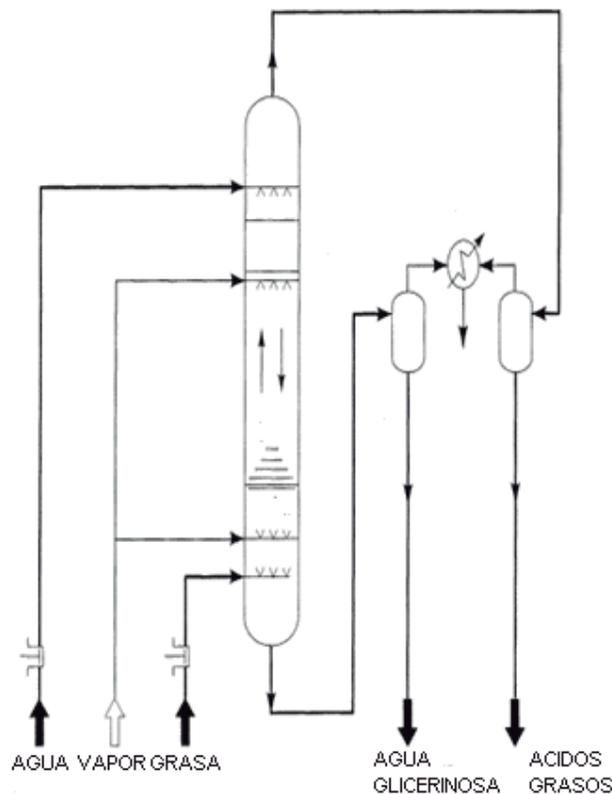


Diagrama de Flujo 1.4 Proceso de Hidrólisis

1.5.2 DESTILACIÓN

La mezcla de ácidos grasos proveniente de la hidrólisis, contiene muchas impurezas; principalmente material insaponificable y grasa neutra además presentan un color oscuro, por lo que se deben purificar para obtener un producto “puro” con color ligero y buena estabilidad; esto se hace por destilación total (agotamiento) o bien por destilación fraccionada; cuando se requieren productos ricos en un ácido graso determinado.

Los ácidos grasos son muy sensibles al calor, por lo que deben ser destilados a bajas temperaturas, del orden de 200- 230° C y alto vacío (3-5 mbar). Los tiempos de retención deben ser cortos; en algunos casos se requiere remover los ácidos grasos de bajos puntos de ebullición por lo que se realizan cortes y el equipo debe contemplar esto en su diseño.

Como las grasas y aceites contienen mezclas de varios ácidos grasos, saturados e insaturados de diferente número de átomos de carbón y por tanto diferentes puntos de ebullición; pueden ser separados utilizando el proceso de destilación fraccionada, para obtener mezclas de ácidos grasos con alto contenido de uno en especial de acuerdo a sus particulares usos. Las condiciones de operación se ajustan de acuerdo al material que será tratado y algunas veces puede ser utilizado vapor vivo para ayudar en el problema de separación por sus volatilidades cercanas.

El **diagrama de flujo 1.4** muestra un diagrama de flujo del proceso de destilación simple.

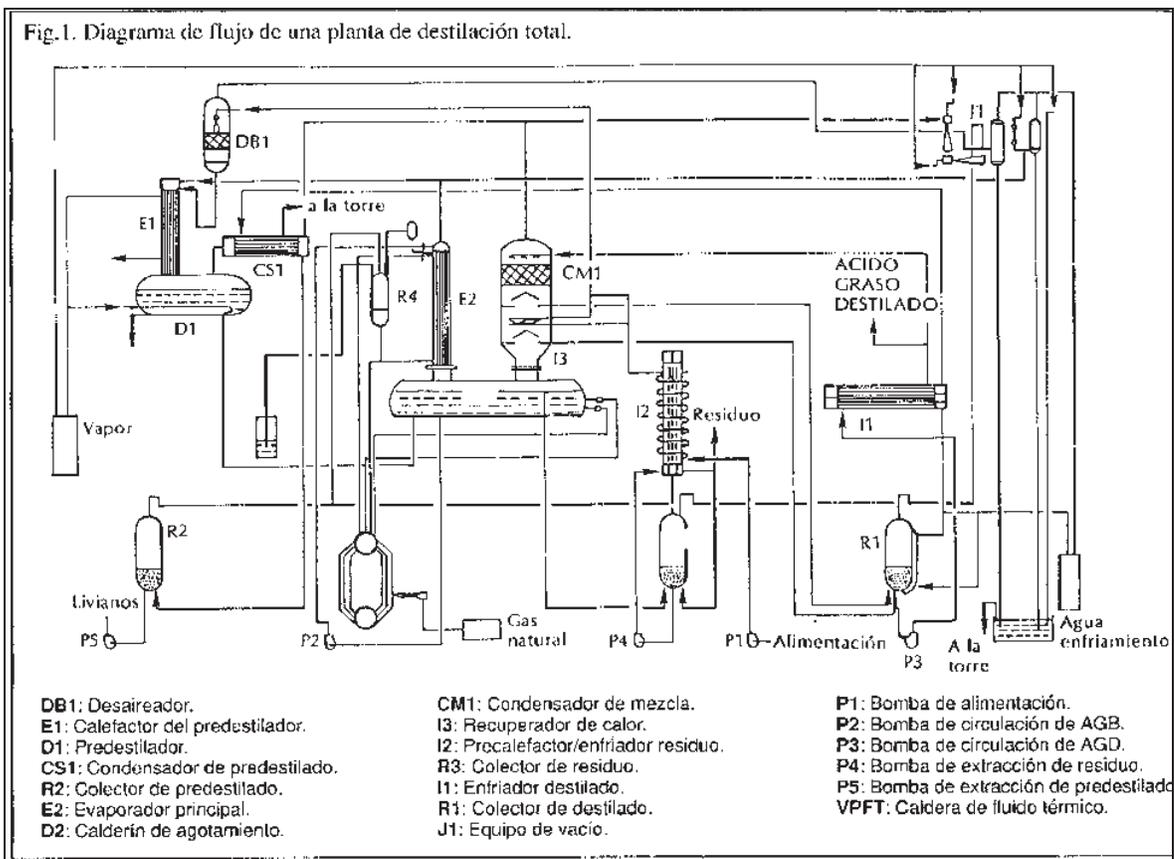


Diagrama de Flujo 1.4 Proceso Destilación de Ácidos grasos

http://www.scielo.cl/scielo.php?pid=S0718-07642005000200011&script=sci_arttext

1.5.3 NEUTRALIZACIÓN

Es el proceso por el cual se eliminan ácidos grasos libres de los aceites, pero también reduce los monoglicéridos y fosfátidos que pudieran haber quedado después del desgomado. La neutralización puede hacerse por cargas o en proceso continuo.

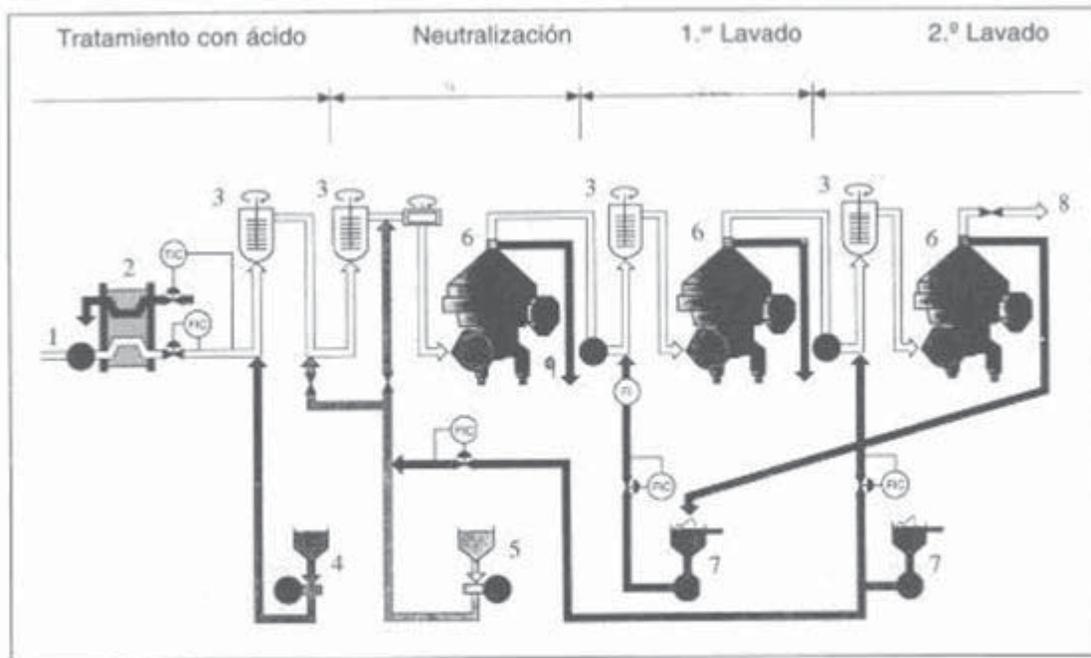
Cuando es por *cargas*, se hace añadiendo al aceite una solución de sosa al 12-15%, en la proporción estequiométrica. Esta operación se lleva a cabo en un recipiente provisto de un agitador y calefacción con vapor. La lejía se añade lentamente y se forma una emulsión en el aceite que luego se rompe. La emulsión, conforme aumenta la temperatura, se une en forma de pasta. La mezcla pasa a los decantadores donde

se separa el jabón y el aceite. En la operación se producen pérdidas por saponificación. El aceite decantado retiene residuos de jabón que debe someterse a un lavado, cuidando que no se forme emulsiones.

En las instalaciones *continuas*, el aceite disuelto en hexano, entra en un reactor de neutralización con agitación, junto con NaOH acuoso y alcohol. De allí pasa a un decantador donde se separan las fases y se recupera el aceite.

La neutralización de aceites con más de 12% de ácidos grasos libres es complicada, por que la abundante pasta formada es difícil de separar y las pérdidas son grandes. El proceso para la neutralización es entonces una destilación a vacío elevado.

Los aceites bien neutralizados contienen menos de 0.1% de ácidos grasos libres. Esto es recomendable especialmente si los aceites se utilizarán para el proceso de hidrogenación. Diagrama de flujo 1.5



Acondicionamiento, neutralización y lavado de aceites y grasas.

- | | |
|---|-----------------------------------|
| 1. Bomba de entrada de aceite crudo. | 6. Centrifugas. |
| 2. Calentador de placas. | 7. Sistemas de adición de agua. |
| 3. Mezcladores. | 8. Salida de aceite neutralizado. |
| 4. Sistema de adición de ácido (bomba y depósito). | 9. Salida de gomas. |
| 5. Sistema de adición de sosa cáustica concentrada. | |

Diagrama de Flujo 1.5 Proceso de Neutralización

1.5.4 DECOLORACIÓN (BLANQUEO).

El aceite neutro y lavado se decolora añadiendo tierras adsorbentes (arcillosa o silíceas). Las arcillas son tratadas con ácidos diluidos. El aceite y la tierra se agitan, a temperaturas máximas de 90° C. La cantidad de tierra necesaria depende de la cantidad de color del aceite y del grado de decoloración que se quiera obtener. A veces se utilizan mezclas de tierras y carbón activado (5-10%) para obtener mejores resultados. El aceite decolorado se filtra mediante filtro prensa y la tierra usada se desecha.

En las instalaciones modernas la decoloración se hace en proceso continuo y al final se utilizan dos filtros prensa, uno en uso y otro en limpieza alternativamente. Ver **diagrama de flujo 1.6**

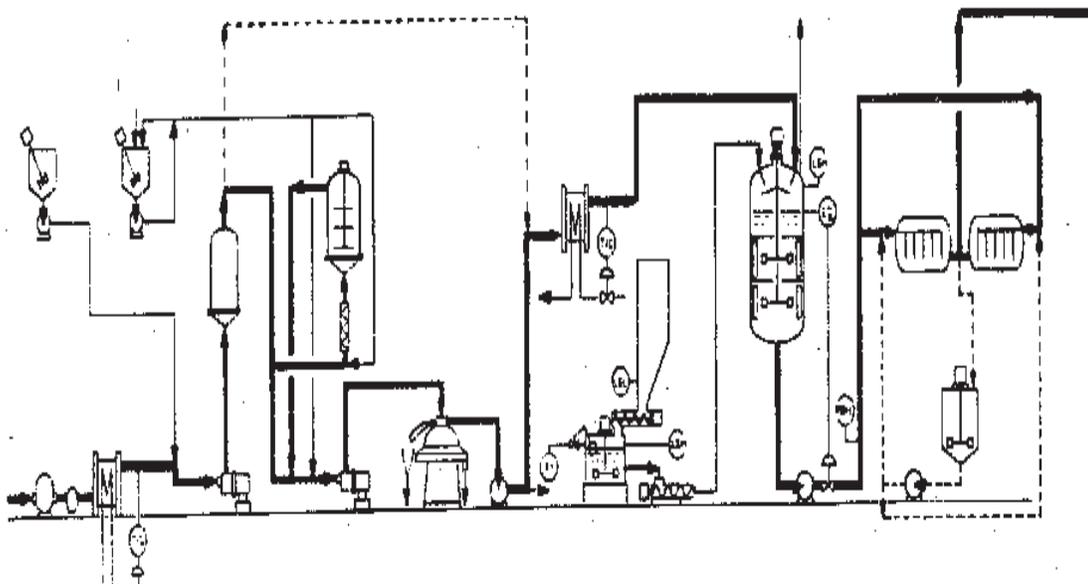


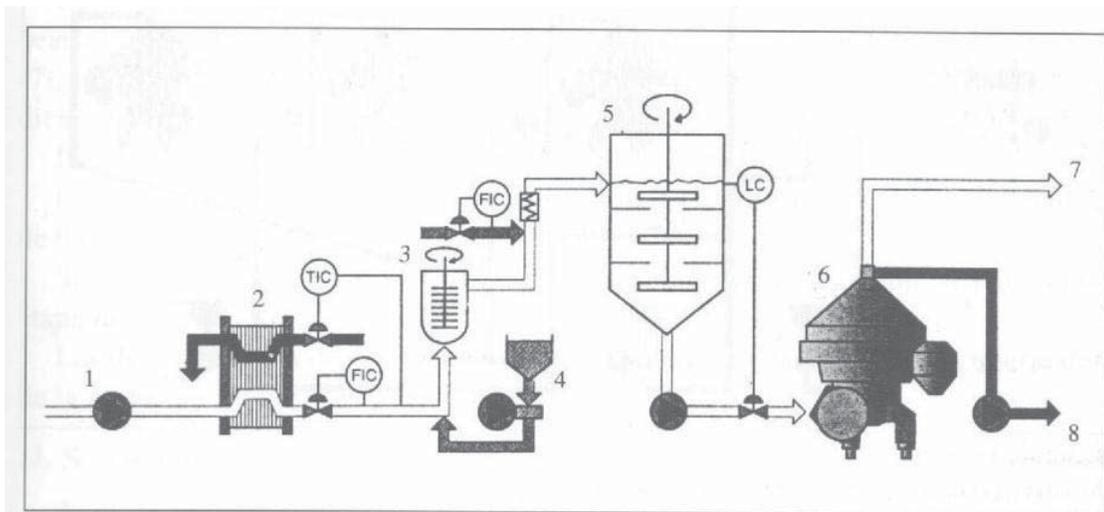
Diagrama de Flujo 1.6 Proceso de Blanqueo

1.5.5 DESGOMADO.

El objetivo es eliminar los fosfátidos y glicolípidos, que se extraen de las semillas disueltas con el aceite. Es importante el proceso debido a que sin este refinamiento, los triglicéridos se alteran con mayor facilidad y adquieren sabores y olores desagradables.

El proceso consiste en tratar el aceite con agua o vapor, para que los fosfátidos se hidraten y precipiten, al hacerse insolubles en la fase grasa. Se realiza en tanques dotados de un agitador, para incorporar el agua (2% v/v) a una temperatura de 70°C.

El aceite pasa a una centrifuga, en la que se separan los fosfátidos, junto con el agua en exceso, del aceite desgomado.



Esquema 16

Instalación de desgomado de aceites y grasas (Por cortesía de Tetra Laval Food).

- | | |
|--|--|
| 1. Bomba de impulsión del aceite crudo. | 5. Depósito de aglomeración. |
| 2. Calentador de placas. | 6. Centrifuga para la separación del aceite y las gomas. |
| 3. Mezclador del aceite con ácido fosfórico. | 7. Salida del aceite desgomado. |
| 4. Sistema de adición de ácido fosfórico. | 8. Salida de las gomas. |

Diagrama de Flujo 1.7 Proceso de Desgomado

1.5.6 DESODORIZACIÓN.

La desodorización es un proceso de destilación al vacío con arrastre de vapor, cuya finalidad es retirar de las grasas y los aceites las trazas de sustancias que les proporcionan olor y sabor. Esto es factible debido a la gran diferencia de volatilidad que existe entre los triglicéridos y aquellas sustancias odoríferas que les imparten color y sabor. La desodorización se realiza a vacíos de 1-6 mm Hg y temperaturas de 180-230° C y con arrastre con vapor; eso facilita la remoción de las sustancias insaponificables y otros volátiles formados por la ruptura de productos de oxidación de lípidos (esteroides, tocoferoles, ...)

Un desodorizador consiste fundamentalmente en un recinto dividido en varias secciones: el aceite entra por la superior, en la que es desaireado, a la temperatura de 150-160° C, estando a una presión absoluta de 6 mm Hg; de este compartimiento el aceite fluye al inmediato inferior, en el que es calentado hasta 230-240° C desde el que pasa al siguiente, en el que se produce el inicio de la desodorización. En este compartimiento, que tiene dispuestas una serie de bandejas, el aceite circula, a contracorriente con vapor de agua; este recinto está también mantenido a 6 mm Hg. A continuación, el aceite pasa a otro compartimiento en el que recibe la acción de determinados agentes, que tienen por misión prevenir su reversión. Como final de la desodorización, el aceite es conducido al compartimiento inmediato inferior, en el que está dispuesta otra serie de bandejas, en las que sufre un nuevo borbotado de vapor. El aceite desodorizado se enfría y filtra y, luego, se conduce a los tanques de almacenamiento.

1.5.7 WINTERIZACIÓN (HIBERNACIÓN)

Los aceites con un índice de yodo aproximado a 105 contienen glicéridos de puntos de fusión lo suficientemente altos como para depositarse en forma de cristales sólidos cuando se mantienen a temperaturas moderadamente bajas. Esto perjudica las propiedades del aceite. El aceite de mesa debe mantenerse claro y brillante sin enturbiarse o solidificarse a temperaturas de refrigeración.

Para lograrlo es necesario precipitar previamente los componentes de punto de fusión altos, separándolos por filtración. La mayor dificultad del proceso reside en conseguir el crecimiento de los cristales del glicérido de forma que al separarlos, retenga la

menor cantidad posible de aceite líquido. Por esto, conviene que durante el proceso se formen cristales grandes, bajando lentamente la temperatura. Algunos aceites contienen una cantidad considerable de sustancias cristalizables.

La precipitación se hace en grandes depósitos, mantenidos en cámaras refrigeradas. La cristalización se hace con la solución en Hexano, y en este caso los sólidos precipitados cristalizan en forma más compacta, dura y fácil de separar. Una vez que se forma la nucleación, el aceite en cristalización se mantiene en reposo, para evitar la desintegración de los cristales. La masa separada se conoce como estearina.

Las grasas de punto de fusión alto retiradas pueden utilizarse en la elaboración de otros productos.

1.5.8 HIDROGENACIÓN.

La saturación con hidrogeno de los enlaces dobles, en los glicéridos con cadenas de ácidos grasos insaturados, da lugar a la elevación de puntos de fusión y naturalmente a la disminución del índice de yodo. La saturación se produce por reacción de los aceites con hidrogeno, en presencia de un catalizador de níquel.

La reacción de hidrogenación es selectiva y los ácidos grasos más insaturados tiene tendencia a reaccionar primero. Esta selectividad se usa para hacer hidrogenaciones parciales selectivas de aceites. La hidrogenación puede dirigirse mediante el empleo de catalizadores selectivos.

El aceite seco se mezcla con el catalizador y se introduce en el reactor, en el que se calienta con agitación; cuando ha alcanzado una temperatura adecuada, se inicia la introducción del hidrogeno a presión. El aceite, el gas y el catalizador deben de estar en íntimo contacto, por lo cual se utilizan un agitador. La temperatura del proceso varía según el materia a hidrogenar, oscila entre los 100 y 225° C, y la presión 1-4 kg/cm².

La hidrogenación es un proceso exotérmico, la temperatura se controla mediante agua que circula mediante unos serpentines de refrigeración.

Cuando se ha alcanzado el grado de hidrogenación deseado, se cierra la entrada de gas, se enfría la mezcla sin bajar el punto de fusión y se filtra par recuperar el catalizador y obtener grasa limpia. El color de los aceites disminuye considerablemente durante la *hidrogenación*, debido a la desaparición de grupos cromóforos, debido a la reducción de enlaces π .

1.5.9 TRANSESTERIFICACIÓN.

Junto con la hidrogenación, el proceso de transesterificación es de los más empleados para modificar los lípidos y así lograr las propiedades físicas, químicas y de estabilidad deseadas en las grasas y los aceites empleados en la industria oleoquímica; es parte de un grupo de tres mecanismos conocidos como Interesterificación, que implica la movilización de los radicales acilo de los acilglicéridos; uno de ellos es la acidólisis, que se efectúa « un éster y un ácido; el otro es la alcoholisis que se lleva a cabo entre grasas y alcohol que se emplea en la producción de mono y diacilglicéridos al hacer reaccionar triacilglicéridos con glicerina

El tercero, que es la transesterificación, es el intercambio de los grupos acilo de i mezcla de esteres; Friedel-Crafts descubrió este mecanismo en 1865. : Es una reacción muy sencilla cuando se analiza para dos esteres la distribución de los diversos triacilglicéridos que se pueden formar. Sin embargo, en una grasa comercial en la que existe un gran número de esteres, las posibilidades de intercambio son muy grandes y su estudio resulta demasiado complejo. Esta reacción no sólo sucede entre dos o más triacilglicéridos (Intertransesterificación) ; sino que se puede llevar a cabo con uno solo (Intratransesterificación).

Las reacciones de transesterificación son generalmente reversibles y acompañadas por pequeños efectos de calor que con otras reacciones de esterificación. Las reacciones son conducidas en fase líquida, usualmente en presencia de un catalizador. En general las transesterificaciones pueden ser catalizadas tanto por ácidos como por bases. Sin embargo, en muchos casos es preferible la utilización de catalizadores básicos, ya que los ácidos pueden provocar, dependiendo de la estructura de los alcoholes que intervienen en el proceso, reacciones secundarias tales como isomerizaciones o deshidrataciones. Con catalizadores, la temperatura común de reacción es de 100 ° C o menos; sin un catalizador, se trata por regla general de menos de 250 ° C . Una excepción principal es el intercambio dirigido de éster en grasas, lo cual es conducido en temperaturas alrededor de 50 ° C. La temperatura inferior deja la cristalización de los glicéridos saturados. Una presión de 1 atm es normal, y la reacción es orientada para conversiones superiores usando un exceso del alcohol o ácido desplazador.

CAPITULO II

USO DE LOS PRODUCTOS Y SUBPRODUCTOS DE GRASAS Y ACEITES

2.1 Mercado Mundial de Grasas y Aceites

La industria oleoquímica tiene un mercado que está perfectamente bien desarrollado y tiene un futuro asegurado debido a su confiable fuente de abastecimiento de los diversos materiales. El mercado de los derivados oleoquímicos ha estado creciendo rápidamente desde hace unas cuantas décadas. La producción y consumo mundial de grasa y aceites naturales se ha incrementado de 79.2 millones de toneladas in 1990 a 122.5 millones de toneladas en el 2006. Solamente un tercio de la producción mundial de grasas es puesta en el mercado, la mayor parte es consumida en los países de origen. Aproximadamente el 75% de la exportación mundial de aceites y grasas proviene de países como. USA, Canadá, Brasil, Malasia, Indonesia y Argentina que tienen una notable capacidad de producción por lo que se han convertido en grandes exportadores; India, La Unión Europea, Medio Oriente y China tienen una alta demanda de esos productos. Ver **ANEXO II Tablas 03 y 06.**

La producción de aceites y grasas en el mundo ha tenido tradicionalmente dos grandes fuentes de naturaleza eminentemente agropecuaria: *Material Vegetal Oleaginoso* el cual, dependiendo de la especie, lo contienen alternativamente el fruto, la nuez y la semilla; y *Material Animal* contenido generalmente en la leche, piel, músculos y otros órganos de bovinos, porcinos, ovinos, caprinos, aves, peces y mamíferos marinos. La canasta de oleaginosas la componen principalmente trece cultivos: ajonjolí, algodón, coco, colza, girasol, linaza, maíz, maní, oliva, palma de aceite, ricino y soya. La de grasas animales la componen manteca de cerdo, sebo, mantequilla, y aceite de pescado

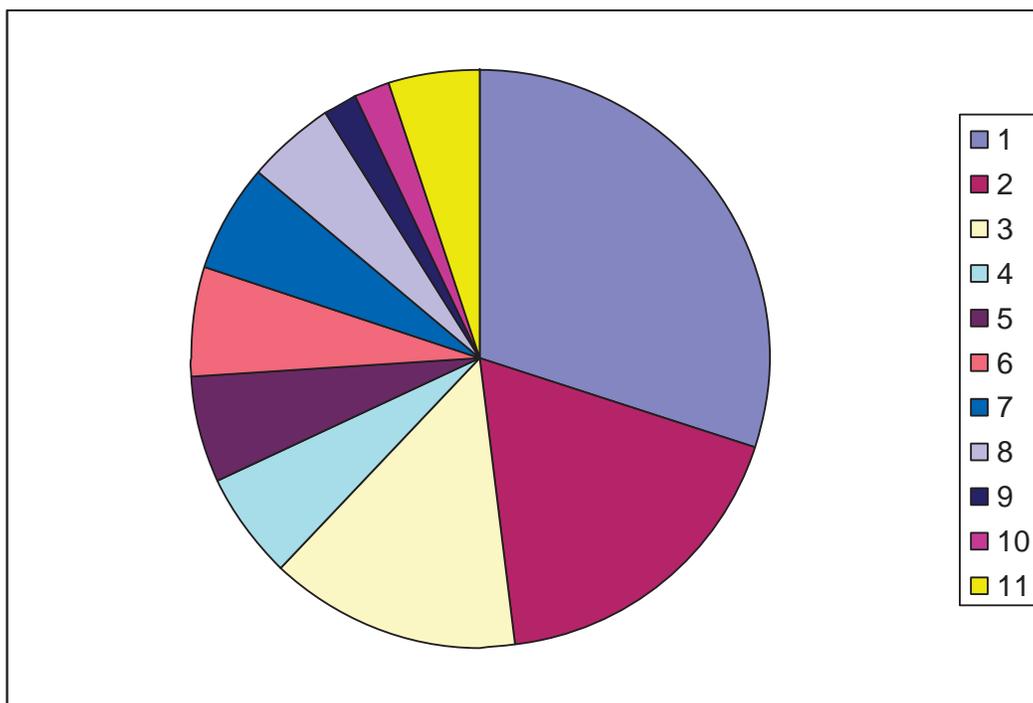
ANEXO II Diagrama de flujo 2.1

Muchas plantas nuevas de oleoquímicos se han construido en el sudoeste de Asia las cuales han encontrado en los aceites de coco y palma su principal materia prima para la producción de derivados oleoquímicos con cadenas de C8-C14. Y se han convertido en proveedores de otros países como Estados Unidos, Oeste de Europa y Japón (2). Por otro lado los mayores productores y exportadores de aceite de soya en el mundo son Estados Unidos, Brasil y Argentina. **ANEXO II Figuras 2.1 y 2.2.** El mercado oleícola mundial se abastece principalmente de:

- Cultivos de semillas oleaginosas, que se siembran anualmente, como por ejemplo, la colza, el girasol, la soja, el maíz y el cacahuate.
- Cultivos arbóreos, como por ejemplo el olivo, la palmera, el cacao y el coco.
- Subproductos de la ganadería como sebo, manteca, grasas de aves.
- Aceites de pescado.

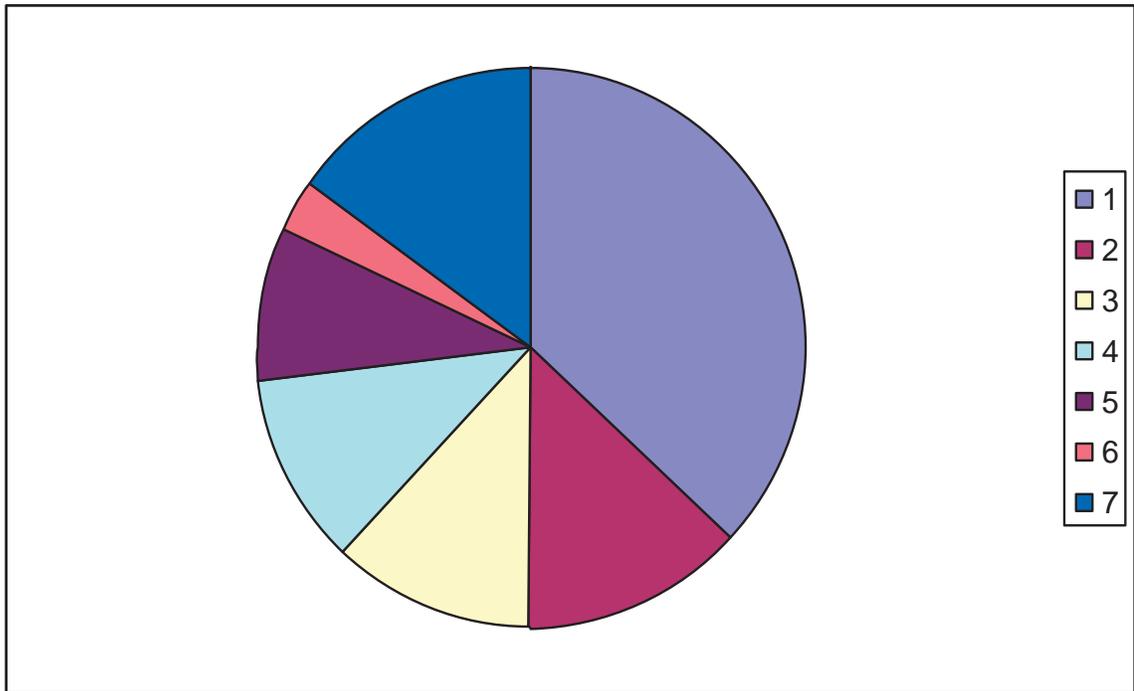
De la producción mundial de grasas y aceites; solo el 14% es utilizado para la elaboración de oleoquímicos y de estos los aceites de palma, palm kernel, soya, coco, colza y girasol son los más utilizados. De las grasas animales el de mas importancia es el sebo.

Los derivados oleoquímicos tienen aplicación en una amplia variedad de industrias y de estos los ácidos grasos (oleoquímicos básicos) son los que tienen mayor demanda; sin embargo desde hace algunos años se han desarrollado nuevos productos ... para nuevas y más complejas aplicaciones en casi todos los ámbitos de la actividad industrial.



**1) Jabón y Detergentes 30 %, 2) Intermediarios Químicos 18%,
3) Plásticos 14 %, 4) Hule 6%, 5) Papel 6%, 6) Grasas y Lubricantes 6%,
7) Resinas y Recubrimientos 6%, 8) Perfumería 5% , 9) Alimentos
2%, 10) Dulces 2%, 11) Varios 5%**

Figura 2.3 Uso Industrial de Grasas (como Ácidos Grasos) (2)



1) Cosméticos/ Farmacéuticos 37 % , 2) Resinas Alkidalicas 13 %, 3) Alimentos 12 %, 4)Poliuretanos 11%, 5) Tabaco 9%, 6) Explosivos 3%, 7) Varios 15%.

Figura 2.4 Uso Industrial de la Glicerina (3)

(2), (3) The Changan World of Oleochemicals
Wolfgang Rupilius & Salmiya Ahmad.

CAPITULO III

IMPORTANCIA DE LA PRODUCCION DE ESTERES DE GRASAS Y ACEITES EN LA ACTUALIDAD

Durante las últimas décadas, los ésteres de ácidos grasos han sido el grupo mas importante de compuestos en la industria de las grasas y en la química de los aceites, debido a su importante papel como intermedios para la producción de otros ésteres, aminas, alcoholes grasos y jabones, entre otros. Considerando los productos actualmente empleados en la fabricación de ésteres grasos en la actualidad se pueden clasificar en: Ésteres de Polioles (p.ej: ésteres de glicerol, ésteres de glicol, ésteres de sorbitán, etc.) (4), Ésteres Etoxilados (p.ej: ésteres de polietilenglicol, monoglicéridos etoxilados, etc), Ésteres de Monoalcoholes (p.ej: Ésteres de Metanol, Etanol, etc.) Otros Ésteres (p.ej: Esteres de Metales). Dentro de esta vía, los ésteres de ácidos grasos han encontrado unas excelentes aplicaciones en la industria de alimentación, textiles y fibras, cosmética, plásticos, tratamiento de metales, así como en la de lubricantes sintéticos: principalmente por sus propiedades tensioactivas, ver Apéndice III; o bien como intermediarios para la industria oleoquímica, ya que sirven como reactivos para futuras síntesis.

Alrededor de 100 000 toneladas métricas de Grasas y Aceites son utilizados en la preparación de una extensa variedad de Ésteres Grasos. Ver cuadros siguientes:

(4) http://www.undesa.com/english/products/esters/glyceril_esters.htm

IMPORTANCIA DE LOS ÉSTERES GRASOS

Ésteres de Glicerol

| Diversos Esteres de Glicerol | | | | | | | | |
|------------------------------|-----------------------|-------------------------|-------------|------------|--------------------------|------------------|-----------|--------------------------|
| Producto | Apariencia | Olor | Valor Acido | Valor Iodo | Índice de Saponificación | Monoglicéridos % | Humedad % | Punto de Fusión (+ - 5)C |
| Monolaurato de Glicerilo | Blanco Semisólido | Ligero / Característico | 5 max | 10 max | 190-210 | 40 min | 1max | 40 |
| Monopalmitato de Glicerilo | Blanco Polvo/ Fscamas | Ligero | 3 max | 3 max | 175-185 | 40 min | 2 max | 57 |
| Monooleato De Glicerilo | Líquido Claro | Ligero / Característico | 3 max | 65-80 | 160-175 | 35 min | 1max | - |

Aplicaciones :

- Emulsificadores Primarios y Auxiliares.
- Lubricantes y Dispersantes.
- Agentes Lubricantes en Barnices y Cremas Humectantes.
- Emolientes en Supositorios y Cremas Vaginales.
- Mayores usos incluyen Cremas, Lociones, Perfumería, Emolientes, Cremas para Rasurar, Delineadores, Labiales, Pomadas y Emulsiones. Acondicionadores y Productos para Tocador.

Ésteres de Etilenglicol

| Esteres de Etilenglicol | | | | | | |
|---------------------------------|------------------------|--------------------|-------------------|---------------------------------|------------------|--------------------------------|
| Producto | Apariencia | Valor Ácido | Valor Iodo | Índice de Saponificación | Humedad % | Punto de Fusión (+- 5)C |
| Estearato de Monoetilenglicol | Blanco Polvo / Escamas | 5 max | 3 max | 180-200 | 1max | 60 |
| Diestearato de Etilenglicol | Blanco Polvo / Escamas | 5 max | 3 max | 190-210 | 2 max | 60 |
| Monoestearato de Propilenglicol | Sólido Blanco | 3 max | 3 max | 160-180 | 1max | 45 |

Aplicaciones :

- Agentes Perlantes en Shampoos, Jabones Líquidos y Enjuagues.
- Emulsificadores y Agentes Espesantes en Preparaciones Cosméticas.
- Emolientes y Estabilizadores en Emulsiones.
- Agentes Humectantes y Dispersantes en Preparaciones para el Pelo.
- Efectivos Agentes Aerantes PGMS es usado para la inhibición del cambio de cristalización alpha a beta de GMS. La forma cristalina alpha monoglicéridos son activos aereantes donde la forma cristalina beta tiene una pequeña capacidad de aereación.
- Mayores usos incluyen Cremas, Lociones, Perfumería, Emolientes, Cremas para Rasurar, Delineadores, Labiales, Pomadas y Emulsiones. Supositorios, Emulsiones, Desodorantes

Ésteres de Sorbitán

| Esteres de Sorbitán | | | | | |
|----------------------------|--------------------------------|--------------------|---------------------------------|---------------------------|------------------|
| Producto | Apariencia | Valor Ácido | Índice de Saponificación | Valor de Hidroxilo | Humedad % |
| Monolaurato de Sorbitán | Ambar Viscoso Líquido | 8 max | 160-185 | 330-360 | 2 max |
| Monopalmitato de Sorbitán | Blanco Cremoso Polvo / Escamas | 8 max | 150-160 | 275-305 | 2 max |
| Monoestearato de Sorbitán | Blanco Cremoso Polvo / Escamas | 8 max | 145-160 | 235-270 | 2 max |
| Monooleato de Sorbitán | Ambar Viscoso Líquido | 8 max | 145-160 | 190-210 | 2 max |

Aplicaciones :

- Emulsificantes en Cosméticos y farmacéuticos.
- Agentes Humectantes y Dispersantes para Medicamentos.
- Dispersante Auxiliar en Lábiales, Delineadores y otros Maquilladores.
- Solubilizadores y Espesantes.
- Agentes Acopladores para Medicamentos.
- Estabilizadores para Suspensiones y Dispersiones.
- Mayores usos incluyen Cremas, Lociones, Perfumería, Emolientes, Cremas para Rasurar, Delineadores, Labiales, Pomadas y Emulsiones.

Ésteres de Monoalcoholes

| Esteres de monoalcoholes | | | | | |
|--------------------------|---------------|-------------|------------|--------------------------|---------------------|
| Producto | Apariencia | Valor Ácido | Valor Iodo | Índice de Saponificación | Gravedad Específica |
| Estearato De Butilo | Líquido Claro | 1 max | 3 max | 160-175 | 0.830-0.860 |
| 2 Etil Hexil Estearato | Líquido Claro | 1 max | 3 max | 135-155 | 0.850-0.870 |
| 2 Etil Hexil Palmitato | Líquido Claro | 1 max | 3 max | 130-160 | 0.840-0.870 |
| Miristato de Isopropilo | Líquido Claro | 1 max | 3 max | 200-215 | 0.840-0.855 |
| Palmitato de Isopropilo | Líquido Claro | 1 max | 3 max | 180-195 | 0.845-0.860 |

Aplicaciones :

- Emolientes y Solventes en Cosméticos.
- Sustituto de Aceites Minerales en Cremas y Lociones.
- Plastificante en Aerosoles para Pelo y Fijadores.
- Vehículos para Preparaciones conteniendo Altas Concentraciones de Pigmentos.
- Agentes Mezcladores y Agentes para Control de Viscosidad en Composiciones con Alto Contenido de Grasas o Ceras.
- Solubilizadores y Thixotropic Agents.
- Mayores usos en Aceites para Baño, Fijadores para Pelo, Cremas para Rasurar, Lociones, Delineadores, Labiales, Linimentos y Desodorantes.
- Solubilizadores para preparaciones de vitaminas, hormonas u otros ingredientes activos en soluciones aceitosas.
- Excipiente Neutral para sustancias inyectables.
- Componente para Cremas de Limpieza y Removedores para barniz de uñas.
- Plastificadores para Preparaciones de Barnices para Uñas.
- Solubilizadores para Perfumes Oleosos.
- Cremas, Lociones, Filtros Solares, Productos para Rasurar, Repelentes para Insectos, Antitranspirantes y desodorantes.
- Sustituto para Aceites Vegetales.
- Vehículo para preparaciones que tienen niveles altos de Pigmentos.
- Solubilizador y vehículo para medicinas.
- Agente Humectante para Pigmentos.
- Suavizante en cremas y productos para el pelo.
- Solvente para cosméticos y sustancias oleosas
- Lubricante para PVC
- Sustituto para Vaselina.
- Biodiesel.

Otros Ésteres Grasos

| Esteres Líquidos | | | | | |
|-------------------------|-------------------|--------------------|-------------------|---------------------------------|----------------------------|
| Producto | Apariencia | Valor Ácido | Valor Iodo | Índice de Saponificación | Gravedad Específica |
| Estearato De Butilo | Líquido Claro | 1 max | 3 max | 160-175 | 0.830-0.860 |
| 2 Etil Hexil Estearato | Líquido Claro | 1 max | 3 max | 135-155 | 0.850-0.870 |
| 2 Etil Hexil Palmitato | Líquido Claro | 1 max | 3 max | 130-160 | 0.840-0.870 |
| Miristato de Isopropilo | Líquido Claro | 1 max | 3 max | 200-215 | 0.840-0.855 |
| Palmitato de Isopropilo | Líquido Claro | 1 max | 3 max | 180-195 | 0.845-0.860 |

Aplicaciones :

- Emolientes y Solventes en Aplicaciones Cosméticas.
- Substituto para Aceites Minerales en Cremas y Lociones.
- Plastificantes en Aerosoles para Pelo y Barniz para Uñas.
- Vehículos para Preparaciones conteniendo Altas Concentraciones de Pigmentos.
- Agentes Mezcladores y Agentes para Control de Viscosidad en Composiciones con Alto Contenido de Grasas o Ceras.
- Solubilizadores y Agentes Thixotrópicos.
- Mayores usos en Aceites para Baño, Fijadores para Pelo, Cremas para Rasurar, Lociones, Delineadores, Labiales, Linimentos y Desodorantes.

BIODIESEL

Otro aspecto que permite aumentar el interés por este grupo de productos es el uso de los ésteres metílicos y etílicos de ácidos grasos como una alternativa limpia a los diesel procedentes de petroquímica. Este tipo de ésteres es lo que se conoce como Biodiesel (5). El biodiesel, así obtenido, presenta unas excelentes ventajas medioambientales, especialmente en lo que se refiere a emisión de SO₂, partículas y humos. Los ésteres alquílicos de bajo peso molecular de ácidos grasos se pueden preparar por reacción directa entre los triglicéridos y el alcohol correspondiente.

(5) (DUNNE, W. "The production of fuels from biological substances". Int. J. Energy Res., Vol. 18, pp. 71-78, 1994.; PRYDE, E. H. "Vegetable oils as fuel alternatives". JAOCS, Vol. 61, pp. 1609-1610, 1984).

Como fuente de aquellos; triglicéridos de origen vegetal o animal o aceites de fritura (Reciclados) pueden ser usados para obtener ésteres de ácidos grasos de alcoholes de bajo peso molecular (Biodiesel) . Los aceites de soya, colza y girasol, entre otros, aumentan el interés del proceso al utilizar como materia prima los excedentes de producción que, de acuerdo con la normativa de cada país, no pueden emplearse para uso alimentario. La reacción de transesterificación se puede llevar a cabo vía catálisis clásica homogénea, generalmente básica, heterogénea, o bien utilizando biocatalizadores

La fácil manufactura de biodiesel a partir de grasas y aceites vegetales; la ha convertido en una de las más prometedoras alternativas, a corto plazo para sustituir los combustibles fósiles. Los investigadores Matt Johnston y Tracey Holloway del Nelson Institute's Center for Sustainability and the Global Environment (SAGE); han estado buscando cuales naciones son las mejor posicionadas para entrar al mercado de biodiésel que se está desarrollando. 226 países se han ordenado de acuerdo a su potencial para producir grandes cantidades de biodiesel a bajo precio. Algunos de esos países no cuentan con reservas de petróleo y deben de importar grandes cantidades para su uso como combustible, ellos piensan que esto podría cambiar si se utiliza el biodiesel. Basandose en los volúmenes de exportación de grasas y aceites de 119 países Johnston también ha estimado alrededor de 51 billones de litros de biodiesel podrían ser producidos anualmente, suficientes para satisfacer 4-5 % de la demanda mundial de diesel de petróleo

CAPITULO IV

REACCIONES PARA LA OBTENCION DE ESTERES GRASOS

Esterificación

Los ésteres se producen por la reacción de un alcohol con un ácido carboxílico o sus derivados. Como puede observarse a continuación:



Reacción de Esterificación

En la naturaleza existen ésteres de glicerol que son sintetizados por plantas y animales de donde se obtiene una gran diversidad de Aceites (p.ej: soya, coco, girasol, canola, algodón, pescado, etc) y Grasas (p.ej: sebo, manteca, grasa de pollo, etc) y son la fuente de obtención de todos los productos oleoquímicos.

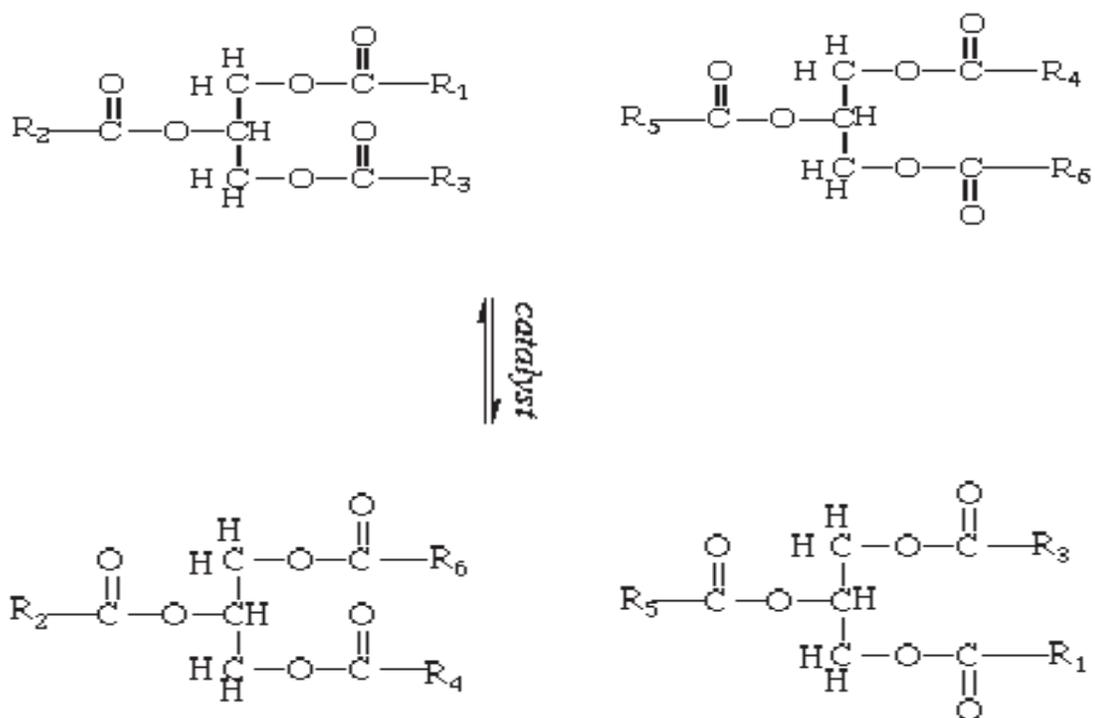
Interesterificación

Aspectos Generales

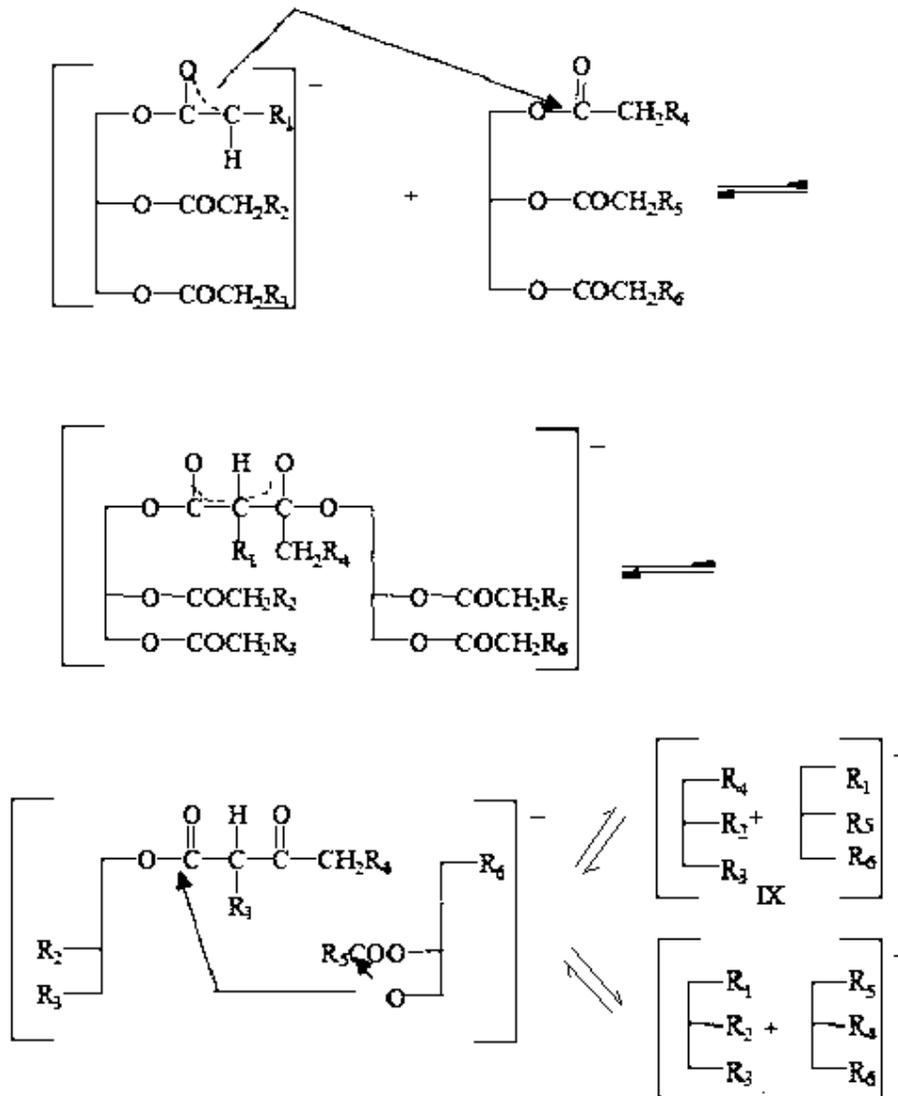
La Interesterificación (**IE**), es uno de los procesos que se aplica para mejorar la consistencia y utilidad de las grasas ; es una reacción utilizada para modificar las propiedades físicas y químicas, e implica la redistribución al azar de los ácidos grasos entre las moléculas de triglicéridos (triacilglicerol) de la grasa; es decir, este proceso da lugar al entremezclado de los ácidos grasos dentro de una misma molécula y de moléculas distintas de triglicéridos, logrando un equilibrio en el que se han formado todas las combinaciones posibles (Macrae, 1983). **Esquemas 4.1, 4.2a y 4.2b.**



Esquema 4.1 Reacción de Interesterificación Entre un Mismo Ester



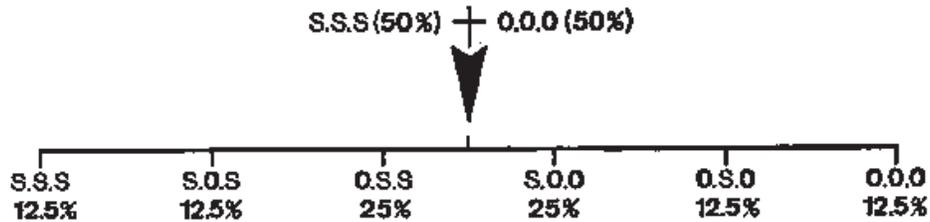
Esquema 4.2a Reacción de Interesterificación Entre Esteres Diferentes



Esquema 4.2b Mecanismo de Reacción de Interesterificación Entre Esteres Distintos

Se observan cambios en cuanto al punto de fusión, índice de refracción, las propiedades de cristalización, índice de yodo, índice de saponificación; mientras se mantienen las propiedades nutricionales (algunas veces se pierden Ácidos Grasos Esenciales de la posición sn-2 de los triglicéridos). En el Apéndice tabla 4.1 se pueden observar como cambian los puntos de fusión de algunos materiales.

INTERESTERIFICACION DE UN TRIGLICERIDO TRI-SATURADO (S.S.S.) Y UN TRIGLICERIDO TRI-INSATURADO (O.O.O.)



Si se interesterifica un triglicérido saturado S.S.S. con uno tri-insaturado O.O.O. en proporción del 50% cada uno, se obtiene una nueva mezcla compuesta por 12.5% de triglicéridos tri-saturados S.S.S, un 37.5% de triglicéridos di-saturados-monoin saturados S.O.S y O.S.S, un 37.5 % de triglicéridos di-insaturados-monosaturados S.O.O y O.S.O, y un 12.5% de triglicéridos tri-insaturados O.O.O

La **(IE)** produce nuevos triglicéridos, diferentes a los que existían en la grasa original, no interesterificada. La reacción puede ser realizada químicamente o enzimáticamente. Mediante el enfoque químico, la **(IE)** se realiza mediante el uso de catalizadores como el sodio metálico, y los alcoxidos de sodio, lográndose así el reacomodo de ácidos grasos dentro y fuera de la molécula del triglicérido (Macrae, 1983).

Con el método enzimático, se usan lipasas microbianas o pancreáticas como biocatalizadoras para producir el reacomodo de los ácidos grasos, de una manera controlada (Macrea, 1983; Seriburi and Alcoh, 1998).

Existen dos tipos de **(IE)** Interesterificación: al Azar y Dirigida (Young, 1980). En la **(IE)** Dirigida, la mezcla a interesterificar se enfría, haciendo que los triglicéridos de alto punto de fusión cristalicen en la fase líquida, dirigiendo la reacción para que se formen más fracciones de alto punto de fusión (Young, 1980). Los aceites contienen en su mayoría altos porcentajes de ácidos grasos saturados, y son líquidos a temperatura ambiente. La **(IE)** interesterificación dirigida, (usando catalizadores como el metóxido o etóxido de sodio, o aleaciones de sodio/potasio), puede ser usada para convertir esos aceites en grasas sólidas a temperatura ambiente (Young, 1980), apropiadas para ser usadas como grasa base para elaborar margarinas cero trans. La

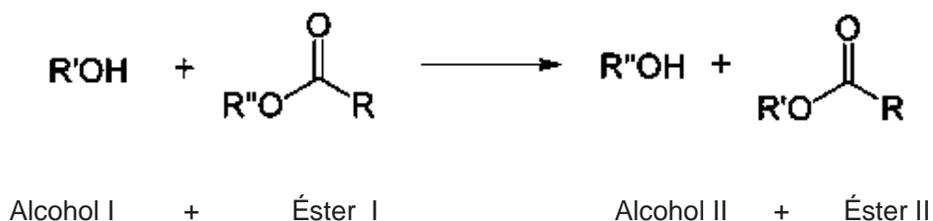
reacción se desarrolla en presencia de un catalizador, bajo unas condiciones controladas de presión (vacío), temperatura y agitación.

La última reacción es la que tiene más importancia en la (**IE**) interesterificación de las grasas y es conocida como randomización. Se utiliza para la preparación de margarinas y otras grasas comestibles.

Transesterificación

Aspectos Generales

Un alcohol actúa como un reactivo nucleofílico en la esterificación de un ácido; en la hidrólisis de un éster un reactivo nucleofílico desplaza a un alcohol. Siguiendo éste principio un alcohol es capaz de desplazar a otro de un éster. Esta **alcoholólisis** (degradación por medio de un alcohol) de un éster se denomina **Transesterificación (TE)**. En química orgánica la TE es el proceso de intercambio del grupo alcóxido de un éster con un alcohol para la producción de otro éster y un alcohol diferente. En éste documento el término TE será empleado como sinónimo para la alcoholólisis de Grasas y Aceites. Esta es una reacción de equilibrio, ver Apéndice IV; y es comúnmente catalizada por un ácido o una base; La reacción química se esquematiza a continuación:



Esquema 4.3 Reacción de Transesterificación (Alcoholólisis).

La importancia de la Transesterificación radica en que una gran cantidad y diversidad de Productos Oleoquímicos son obtenidos industrialmente por éste proceso.

Transesterificación de Grasas y Aceites

En la TE de Grasas y Aceites, un Triglicérido reacciona con un alcohol en la presencia de un ácido fuerte o una base, produciendo una mezcla de Alkil Ésteres de Ácidos Grasos (Ésteres Grasos) y Glicerol (Glicerina) ver esquema. El proceso global es una secuencia de tres reacciones consecutivas y reversibles, en los cuales mono y diglicéridos se forman como intermediarios. La estequiometría de la reacción involucra 1 mol de Triglicérido y 3 moles de Alcohol. No obstante un exceso de alcohol es utilizado para incrementar la formación de ésteres grasos y que esto ayude en la separación de las fases al arrastrar el glicerol obtenido en la reacción.



Esquema 4.4 Reacción de transesterificación (normalmente R, R', R'', R''' son radicales distintos, por lo que también darán distintos ésteres), así mismo el alcohol utilizado puede ser distinto

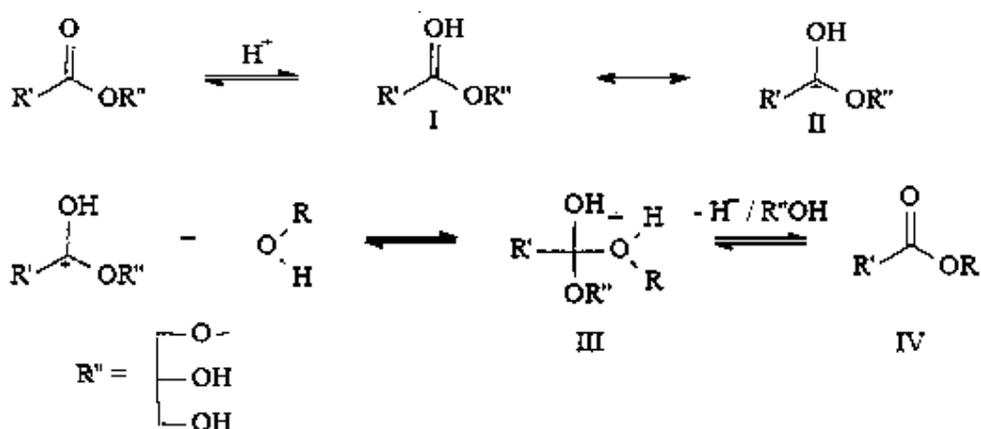
Diversos aspectos, incluyendo el tipo de catalizador (Alcalino o Ácido), estequiometría de la reacción (Relación alcohol / grasa, aceite), temperatura, pureza de los reactivos (Principalmente el contenido de humedad), y el contenido de ácidos grasos libres tienen influencia sobre el curso de la TE. A continuación se comentan algunos aspectos basados en el tipo de catalizador utilizado. Los mecanismos de Reacción son como se indica a continuación:

- Proceso Catalizado por Ácidos

- Proceso Catalizado por Bases

Proceso Catalizado por Ácidos

El proceso de TE es catalizado por ácidos Brønsted, preferentemente por ácidos sulfónico o sulfúrico. Esquema 4.5. Estos catalizadores producen altos rendimientos de ésteres grasos, pero las reacciones son lentas con temperaturas arriba de 100° C y tiempos de reacción de más de 3 hrs. Para obtener la conversión deseada. La relación alcohol / Grasa, Aceite es uno de los principales factores que afectan la TE. Un exceso de alcohol favorece la formación de los productos y por otro lado una cantidad excesiva de alcohol provoca dificultades para la recuperación del glicerol; De tal forma que ésta relación debe ser establecida empíricamente, considerando cada proceso de manera individual.

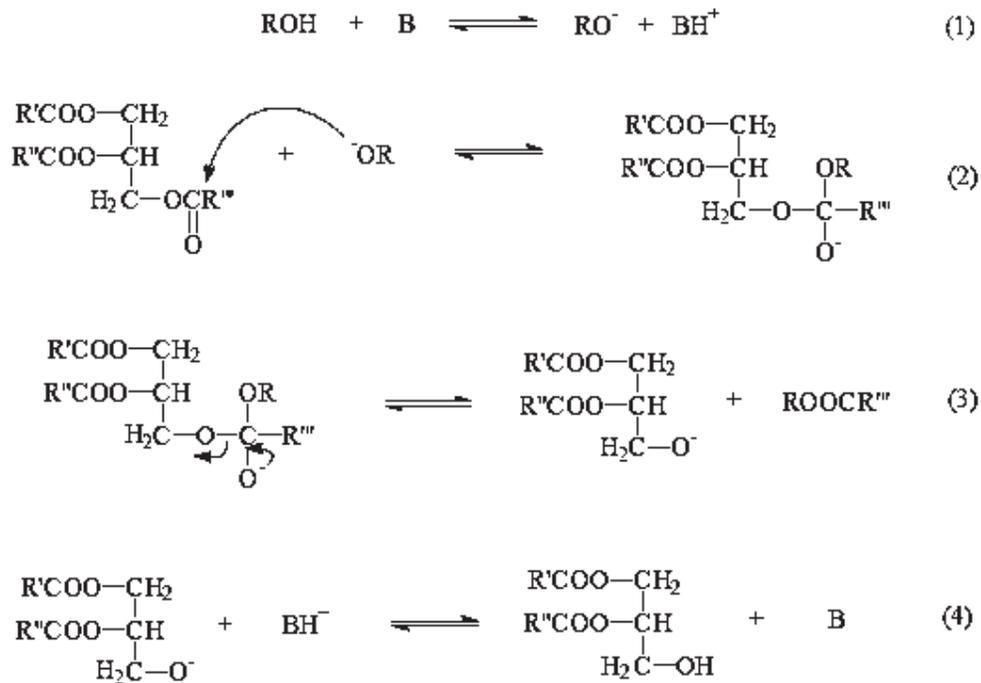


R' = Cadena de carbón del ácido graso R = Grupo alkilo del alcohol

Esquema 4.5 Mecanismo de Transesterificación de Triglicéridos Catalizada por Ácidos

Proceso Catalizado por Bases

La TE catalizada por bases de aceites vegetales se efectúa más rápido que la catalizada por ácidos; por ésta razón y porque el efecto corrosivo hacia los materiales del reactor es menor que cuando se emplean ácidos; los Procesos Industriales se inclinan por el uso de catalizadores básicos tales como: alcóxidos, hidróxidos o carbonatos de metales alcalinos. Ver esquema siguiente:



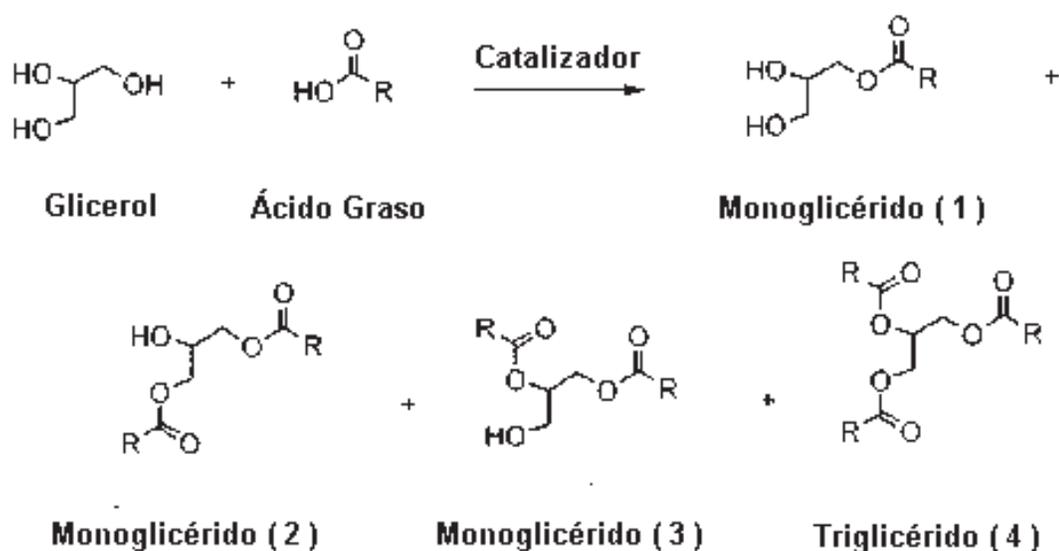
Esquema 4.6 Mecanismo de Transesterificación de Triglicéridos Catalizada por Bases

La TE catalizada por bases es preferida sobre la catalizada por ácidos porque la velocidad de reacción para la conversión de triglicéridos a alquilésteres y glicerol es superior.

En la actualidad se han desarrollado tecnologías para la conversión de grandes cantidades de grasas y aceites en Biodiesel; utilizando Resinas Sintéticas como Catalizadores; en reactores de lecho fluidizado.(Amberlyst® BD 20 Technology).

Obtención de Monoestearato de Glicerilo

El Monoestearato de Glicerilo, (ver Apéndice IV propiedades físicas); puede ser obtenido por la transesterificación de grasas o aceites hidrogenados con alto contenido de C18. Los productos de reacción son una mezcla que puede contener 35-60% de monoglicéridos y 35-50% de diglicéridos además de glicerina y triglicéridos. La mezcla usualmente produce 43% de α monoglicéridos, 5% β monoglicéridos, 42% diglicéridos y 12% de triglicéridos. En el apéndice V se describen sus propiedades. Esta mezcla puede ser utilizada cuando el contenido de glicerina es menor a 5%. Si el monoglicérido se desea con mayor pureza, debe ser destilado. La reacción es la siguiente:

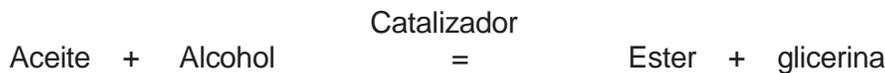


Esquema 4.6 Reacción para la Obtención de Monoestearato de Glicerilo.

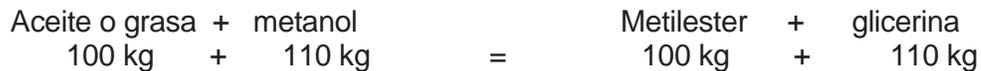
Obtención de Esteres Metílicos.

La transesterificación, también denominada alcoholisis, es el método actualmente utilizado para la obtención de Esteres Metílicos. En el apéndice IV se indican sus propiedades de acuerdo a la norma Americana. Se basa en la reacción de las moléculas de triglicéridos con alcoholes de bajo peso molecular (1-8 átomos de carbono) para producir ésteres. En el proceso se produce también glicerina como producto secundario.

La reacción que produce el éster es la siguiente:



Estequiométricamente, la reacción de transesterificación necesita una proporción molar de alcohol a triglicérido de 3:1, aunque en la práctica esta proporción necesita ser mayor para desplazar el equilibrio hacia un máximo rendimiento en éster. Como productos se obtienen tres moles de esterres del correspondiente alcohol y un mol de glicerina. Si lo referimos al peso, y poniendo como ejemplo el metanol, la reacción sería:



Entre los alcoholes que se pueden utilizar en la reacción de transesterificación están el metanol, etanol, propanol, butanol y alcohol amílico. El metanol y el etanol son los más utilizados, especialmente el metanol debido a su bajo costo. Generalmente se utiliza un catalizador para mejorar la velocidad de reacción y el rendimiento final. Los catalizadores pueden ser ácidos, básicos o enzimáticos. Los álcalis incluyen NaOH, KOH, carbonatos y los correspondientes alcóxidos sódicos y potásicos tales como metóxido sódico, etóxido sódico, propóxido sódico y butóxido sódico. Entre los catalizadores ácidos, cabe citar el ácido sulfúrico, clorhídrico y los ácidos sulfónicos. Las lipasas se pueden utilizar como catalizadores enzimáticos.

El proceso químico es relativamente sencillo, sin embargo para producir Esteres de calidad deben optimizarse las variables de proceso, tales como el efecto del catalizador, el tiempo y la temperatura de reacción y la proporción molar de alcohol a triglicérido.

En general, la transesterificación catalizada por álcalis es mucho más rápida que la catalizada por ácidos y es la que se suele utilizar a escala comercial. Sin embargo, la utilización de álcalis implica que los glicéridos y el alcohol deben ser sustancialmente anhidros (<0,06% v/v), ya que el agua hace que la reacción cambie parcialmente hacia una saponificación, la cual produce jabones. Además, para la utilización de álcalis se requiere que los triglicéridos tengan una baja proporción de ácidos grasos libres y se evite así su neutralización que conduce también a la formación de jabones. Esta formación de jabones consume parcialmente el catalizador y disminuye sensiblemente el rendimiento del proceso. Para evitar esto, se pueden utilizar catalizadores ácidos o bien someter a los triglicéridos a un proceso previo de saponificación (conocido como tratamiento alcalino) y después utilizar el catalizador básico.

También se pueden utilizar aceites con baja proporción de ácidos grasos libres (<0,5%), si bien muchas veces estos no son los más rentables económicamente. Este es, por ejemplo, el caso de los aceites y grasas usadas, si bien son muy rentables desde el punto de vista económico, contienen una cierta proporción de ácidos grasos libres.

Una de las variables más importantes que afectan al rendimiento del éster es la proporción molar de alcohol a triglicérido. La proporción molar está asociada con el tipo de catalizador. Así, por ejemplo, Freedman et al. comprobaron que cuando se utilizaba un ácido en la transesterificación del aceite de soja con butanol, se requería una proporción de 30:1, mientras que la catálisis alcalina solamente requería 6:1 para el mismo rendimiento final. En general se puede decir que mayores proporciones molares dan por resultado una mayor tasa de conversión en un tiempo más corto. En base a los resultados obtenidos en varios aceites con diferentes proporciones, la proporción comúnmente aceptada es 6:1.

Las temperaturas de reacción más elevadas aceleran la reacción y acortan el tiempo de la misma. La reacción es lenta al principio durante un corto período de tiempo, luego continúa de forma rápida y después se ralentiza nuevamente. Las reacciones de transesterificación con un catalizador alcalino se terminan básicamente en una hora.

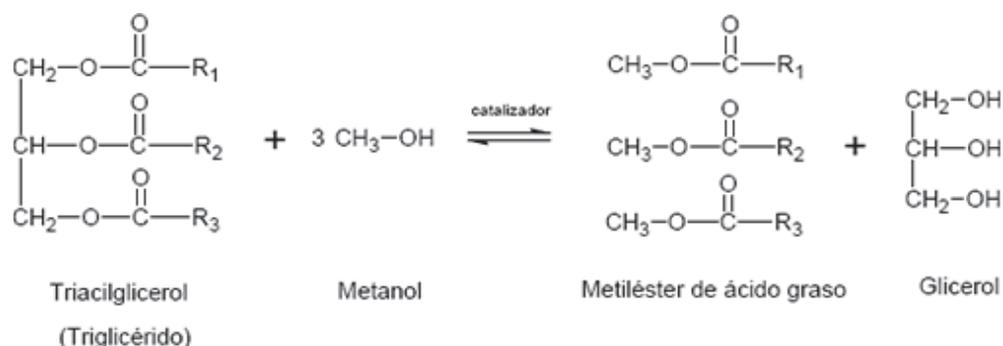
Después de la transesterificación de los triglicéridos, los productos son una mezcla de ésteres, glicerol, alcohol, catalizador y tri-, di- y monoglicéridos. La presencia de estos últimos se debe a que la cinética de la reacción es gradual, es decir se producen tres reacciones consecutivas y reversibles por las que el triglicérido se va transformando en diglicérido, monoglicérido y finalmente glicerol mediante reacción en cada etapa con un mol del alcohol. En cada etapa se libera un mol del correspondiente éster.

Una vez separados los ésteres, estos se tratan para separar una parte del alcohol sin reaccionar (50%) y eliminar restos de impurezas. A su vez la glicerina también se purifica para poder ser utilizada en diversas aplicaciones. En la purificación de la glicerina se separa la otra parte del alcohol que no reaccionó y los ácidos grasos, que pueden esterificarse nuevamente para formar más ésteres metílicos, o utilizarse como materia prima para producir jabón u otros productos.

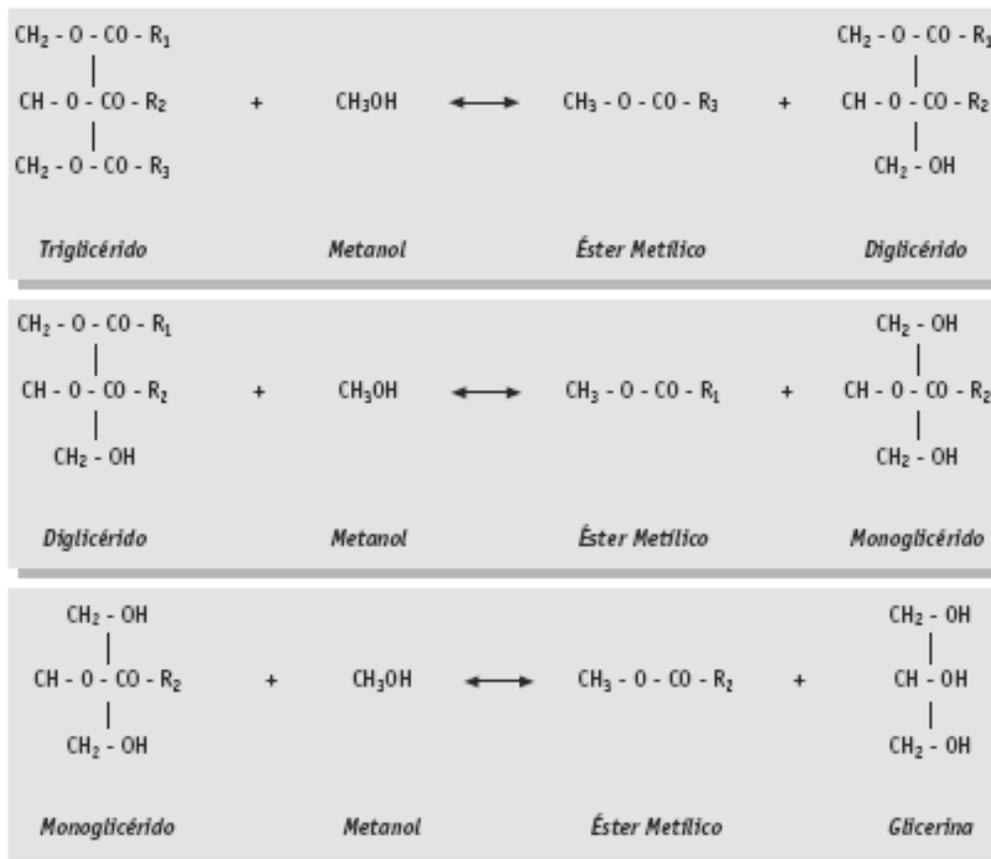
Las tecnologías existentes, pueden ser combinadas de diferentes maneras variando las condiciones del proceso y la alimentación del mismo. La elección de la tecnología será función de la capacidad deseada de producción, alimentación, calidad y recuperación del alcohol y del catalizador. En general, plantas de menor capacidad y diferente calidad en la alimentación (utilización al mismo tiempo de aceites refinados y reutilizados) suelen utilizar procesos Batch o discontinuos. Los procesos continuos, sin embargo, son más idóneos para plantas de mayor capacidad que justifique el mayor número de personal y requieren una alimentación más uniforme.

La reacción química como proceso industrial utilizado en la producción de Ésteres Metílicos (biodiésel), es la transesterificación, que consiste en tres reacciones reversibles y consecutivas. El triglicérido es convertido consecutivamente en diglicérido, monoglicérido y glicerina. En cada reacción un mol de éster metílico es liberado. Todo este proceso se lleva a cabo en un reactor donde se producen las reacciones y en posteriores fases de separación, purificación y estabilización.

Grasas y aceites son transesterificados con metanol reaccionando en la presencia de un catalizador de acuerdo a la reacción siguiente:



Esquema 4.7a Reacción para la Obtención de Ésteres Metílicos.



Esquema 4.7b Etapas de Reacción para la Obtención de Esteres Metílicos.

CAPITULO V

DESCRIPCIÓN DE LOS PROCESOS PARA LA OBTENCIÓN DE ÉSTERES GRASOS A NIVEL INDUSTRIAL

Los ésteres grasos, pueden ser obtenidos a escala industrial por dos rutas distintas. (1) Partiendo de ácidos grasos por Esterificación directa con un alcohol, o bien (2) Por Transesterificación de grasas y aceites con un alcohol utilizando catalizadores. Ver esquema 5.1 En ambos casos los equipos utilizados para la manufactura de dichos productos, suelen ser muy similares; puesto que se trata de reacciones semejantes; en el siguiente apartado se realizará una descripción breve de los procesos.

Obtención de Esteres por Esterificación Directa.

Los ésteres grasos obtenidos por la esterificación directa de ácidos grasos con glicerol siguen la ruta tradicional para la producción de ácidos grasos; grasas y aceites son sometidos al proceso de hidrólisis donde se obtienen ácidos grasos crudos y glicerina diluida. Ambas corrientes son enviadas entonces a procesos de purificación. Los ácidos grasos se envían a destilación y posteriormente son hidrogenados, si el producto final así lo requiere.

La esterificación se realiza haciendo reaccionar 1 mol de ácido graso con 1 mol de un monoalcohol o polialcohol en la presencia de un catalizador para producir 1 mol de producto. Si el alcohol utilizado es glicerol; la reacción produce una mezcla de mono, di, y triglicéridos. La reacción se efectúa a 180-230 °C Y 1 atm. Y se desprende agua durante la reacción Ver diagrama de flujo 5.1 en Apéndice V.

Obtención de Ésteres por Transesterificación.

La otra ruta para la obtención de ésteres grasos es la transesterificación de grasas y aceites. Las grasas desodorizadas se envían al proceso de hidrogenación. Si el producto final lo requiere; en caso contrario la transesterificación se efectúa inmediatamente después de la desodorización. En éste caso se hacen reaccionar 1 mol de triglicérido con 3 mol de un alcohol monocarboxílico, en presencia de un catalizador heterogéneo, para producir 3 mol de producto; de acuerdo con la estequiometría de la reacción. Produciendo simultáneamente una composición de ésteres de ácidos monocarboxílicos lineales de entre 6 y 26 y glicerina. Al igual que en el caso anterior se obtiene una mezcla de productos ya que las reacciones son reversibles.

Cuando la reacción se hace usando el glicerol en lugar de un monoalcohol la reacción se efectúa entre 1 mol de triglicérido y 0.67 mol de glicerina para producir 3 mol de éster; también se requiere el uso de catalizadores y al igual que en el caso anterior se obtiene una mezcla de mono, di, y triglicéridos. Ver diagrama de flujo 5.2 en Apéndice V.

CAPITULO VI

SELECCIÓN DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN

La reacción de transesterificación tiene lugar según procedimientos convencionales en reactores con proceso continuo o discontinuo, de tipo tanque agitado, en el que se adiciona el sistema catalítico. También la reacción puede efectuarse en reactores de flujo continuo.

La reacción química como proceso industrial utilizado en la producción de ésteres grasos, es la transesterificación, que consiste en tres reacciones reversibles y consecutivas. El triglicérido es convertido consecutivamente en diglicérido, monoglicérido y glicerina. En cada reacción un mol de éster es liberado. Todo este proceso se lleva a cabo en un reactor donde se producen las reacciones y en posteriores fases de separación, purificación y estabilización.

Las tecnologías existentes, pueden ser combinadas de diferentes maneras variando las condiciones del proceso y la alimentación del mismo. La elección de la tecnología será función de la capacidad deseada de producción, alimentación, calidad y recuperación del alcohol y del catalizador. En general, plantas de menor capacidad y diferente calidad en la alimentación (utilización al mismo tiempo de aceites refinados y reutilizados) suelen utilizar procesos Batch o discontinuos, utilizando alta o baja presión. Los procesos continuos, sin embargo, son más idóneos para plantas de mayor capacidad que justifique el mayor número de personal y requieren una alimentación más uniforme.

TIPOS DE REACTORES

a) Proceso Batch o Discontinuo en Reactores Agitados.

Es el método más simple para la producción de ésteres donde se han reportado ratios 4:1 vía Transesterificación. Se trata de reactores con agitación ver figura 6.1 Apéndice VI, donde el reactor puede estar sellado o equipado con un condensador de reflujo). Es necesaria una agitación vigorosa para una correcta mezcla en el reactor del aceite, el catalizador y el alcohol. Hacia el fin de la reacción, la agitación debe ser menor para permitir al glicerol separarse de la fase éster.

En la transesterificación, cuando se utilizan catalizadores ácidos se requiere temperaturas elevadas y tiempos largos de reacción. Algunas plantas en operación utilizan reacciones en dos etapas, con la eliminación del glicerol entre ellas, para aumentar el rendimiento final hasta porcentajes superiores al 95%. Temperaturas mayores y ratios superiores de alcohol: aceite pueden asimismo aumentar el rendimiento de la reacción. En el gráfico 1 se reproduce un diagrama de bloques de un proceso de transesterificación en discontinuo.

En un reactor tipo tanque de mezcla completa, provisto de un sistema de agitación se introduce la materia prima (triglicéridos), y se lleva hasta la temperatura de reacción. Luego se van adicionando lentamente el alcohol y el catalizador. La temperatura de reacción se mantiene constante, a presión atmosférica o en atmósfera inerte si se requiere; la velocidad de agitación debe ser suficiente para mantener los reactivos y catalizador en una fase. Una vez obtenido el grado de conversión, el producto se transfiere a un tanque para continuar con la separación de la glicerina.

b) Procesos Continuos

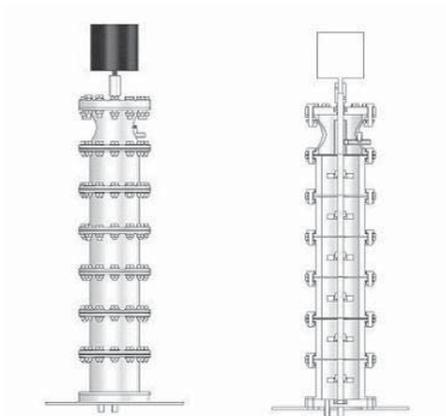
Las necesidades de producción y el cada vez más apremiante ahorro de energía han provocado que todos los procesos de producción se efectúen de manera continua; el caso de la transesterificación no sería pues la excepción. Los ingenieros en desarrollo de procesos han planteado una diversidad de soluciones que van desde una batería de reactores de mezcla completa, hasta la transesterificación con fluidos supercríticos en reactores de flujo continuo.

b.1 Reactores Agitados CSTR

Una variación del proceso discontinuo es la utilización de reactores continuos del tipo tanque agitado, los llamados CSTR del inglés, Continuous Stirred Tank Reactor. El proceso es esencialmente el mismo que en los reactores tipo batch; la diferencia radica en que la reacción se va efectuando por etapas. Normalmente el proceso se efectúa en dos, en la primera los triglicéridos son calentados hasta la temperatura de reacción y se agregan el alcohol y el catalizador; se utiliza una cantidad significativamente menor de alcohol de la utilizada en el proceso por batch, eso favorece la irreversibilidad de la de la reacción. El material preesterificado pasa al siguiente reactor, donde se le agrega el complemento del alcohol y catalizador.

b.2 Reactor de mezcla completa con cámaras de reacción.

Este es esencialmente un recipiente que cuenta con un sistema de agitación único y subdividido en varias cámaras de reacción. Los reactivos y el catalizador se alimentan de manera constante; a la temperatura de reacción, unos 180°C y a presiones elevadas. El tiempo de residencia es pequeño comparativamente con el utilizado en el proceso por etapas. Se obtiene una corriente compuesta por una mezcla de productos con reactivos que no reaccionaron y catalizador la cual es enviada a un sistema de separación de igual manera que en los casos arriba mencionados.



Reactor de mezcla completa con cámaras de reacción

<http://www.jgsee.kmutt.ac.th/see1/cd/file/C-029.pdf>

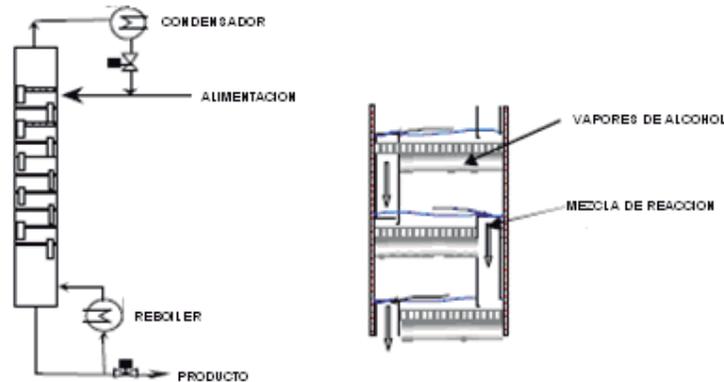
<http://72.14.253.104/search?q=cache:S1pFa6WNoncJ:www2.psu.ac.th/PresidentOffice/EduService/Journal>

b.3 Columna de Reacción RD

Generalmente la operación de un reactor RD es complicado porque su función es afectada por diversos parámetros, incluyendo la cinética de la reacción, tamaño de las zonas de reacción, relación de reflujo, velocidad de alimentación ubicación del plato de alimentación, etc. (Solokhin y Blagoy, 1996; Tuchlenski et al 2001). Las condiciones óptimas de operación son determinadas por investigaciones sistemáticas para cada caso en particular.

La mezcla de reactivos se alimenta de manera continua a un plato determinado, de manera semejante a una columna de destilación, los vapores de alcohol fluyen hacia arriba y fase grasosa hacia abajo fluyendo en zigzag. Los vapores del alcohol pasan a través de los platos perforados y van reaccionando y a la vez sirven como agitador proporcionando una mezcla uniforme. Como resultado cada plato es una zona de reacción y prácticamente la columna de reacción RD consiste en una serie de minireactores.

La reacción de transesterificación tiene lugar en la fase líquida. Los platos debajo del punto de alimentación determinarán la zona de reacción. El tiempo de reacción es entonces establecido por el total de líquido atraco y la tasa de alimentación de los reactivos. Por último, la temperatura de funcionamiento esta determinada por la temperatura de ebullición del alcohol utilizado cuando la presión de funcionamiento de la columna se ha determinado. El producto se retira de manera continua del reboiler y es enviado a fases subsecuentes de separación.



b.4 Reactor de flujo pistón PFR

El reactor que se utiliza en este caso es de tipo tubular. La mezcla de reacción se mueve longitudinalmente por este tipo de reactores, con poca mezcla en la dirección axial. Este tipo de reactor de flujo pistón, Plug Flow Reactor (PFR), se comporta como si fueran pequeños reactores CSTR en serie. El resultado es un sistema en continuo que requiere tiempos de residencia menores; con el consiguiente ahorro, al ser los reactores menores para la realización de la reacción. Este tipo de reactor opera a elevada temperatura y presión para aumentar el porcentaje de conversión.

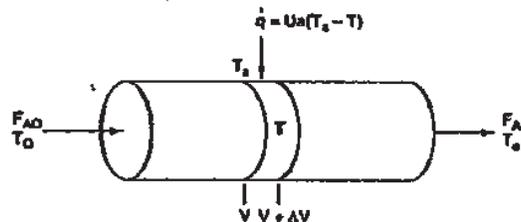


Figura 8-5 Reactor tubular con ganancia o pérdida de calor.

PROCESOS DE METANOLISIS

| Empresa | Presión Atm | Condiciones de Temperatura ° C | Operación Catalizador | Operación |
|----------------------------|-----------------|--------------------------------------|--------------------------|-----------|
| Comprimo/Vogel and Noot | 1 | Ambiente | KOH | Batch |
| Idaho University | 1 | Ambiente | KOH | Batch |
| Novamont / Technimont | 1 | > Ambiente | Orgánico | Batch |
| Conneman / Felc & Hahn | 1 | 60-70 | NaOH | Continuo |
| Lurgi | 1 | 60-70 | Básico | Continuo |
| IFP / Sofiproteal | 1 | 50-130 | Base/Acido | Batch |
| Gratech | 3.5 | 95 | | Continuo |
| Desmet | 50 | 200 | Nc-básico | Continuo |
| BDI | 1 | 30-60 | Básico | Batch |
| Total Fina | 40 | 220 | TiO ₂ | Ambos |
| Destilación Reactiva | 1 | 60-70 | KOH | Continuo |
| SCR Reactor Supercrítico | 50-150 mm Hg | 270-310 | | Continuo |
| Henkel Reactor Tubular PFR | 4-5 | 40-80 | | Continuo |

PROCESOS PARA OBTENCION DE MEG

| Proceso | Presión Atm | Condiciones de Temperatura ° C | Operación Catalizador | Operación |
|--|-----------------|--------------------------------------|--------------------------|-----------|
| Esterificación | 1 | 230-250 | NaOH/NaOCH ₃ | Batch |
| Esterificación | 1 | 245 | CaOH/ CaCO ₃ | Batch |
| Esterificación | >1 | 250-330 | Mezcla | Continuo |
| Transesterificación | 1 | 200 | NaOH | Batch |
| Transesterificación | 1-3 | 280-330 | Mezcla | Continuo |
| Transesterificación Esteres Metílicos | 200 400 Mbar | 130-160 | Mezcla | Batch |

COSTOS

| Proceso | Operación | Costo de Inversión | Costo de Operación | Cambio de producto y/o materia prima |
|---------------------|-----------|-----------------------|-----------------------|--|
| Esterificación | Batch | Bajo | Bajo | Sí |
| | Continua | Alto | Alto | No (*) |
| Transesterificación | Batch | Bajo | Bajo | Sí |
| | Continua | Alto | Alto | No (*) |

CONCLUSIONES

Después de analizar los procesos de producción para la obtención de Monoestearato de Glicerilo y Esteres Metílicos, cada uno por separado; y tomando en consideración la capacidad de producción deseada, la factibilidad de utilizar materias primas distintas y con calidades diferentes, la diversidad de productos que se puede producir; Tipo de operación, costos de inversión, costos de operación, y otros factores. Se concluyó que el proceso que mejor se ajusta a nuestra expectativa de producción, es el proceso de Transesterificación para los dos productos. Algunas de las premisas para la toma de decisiones fueron las siguientes:

- ✓ La Esterificación , utiliza más etapas para la producción de MEG y Esteres Metílicos; que la Transesterificación.
- ✓ La planta de Hidrólisis necesaria para la obtención de ácidos grasos en el proceso de Esterificación es una parte importante del capital de inversión; pues requiere equipo especial para alta presión y temperatura y/o ser resistente a la corrosión.
- ✓ Los equipos para el manejo de ácidos grasos deben ser resistentes a la corrosión y se construyen con aceros especiales y suelen ser mas costosos que los requeridos para el manejo de grasas neutras o menos corrosivas que aquellos.
- ✓ La esterificación utiliza un 33.3 % más de glicerina, que la transesterificación.
- ✓ Toda la glicerina utilizada en la esterificación debe ser procesada; en la transesterificación el 33.3 % de la glicerina va con la materia prima.

Y por otro lado el tipo de planta de producción que puede manejar diversas alternativas de productos operando a pequeña o mediana escala; que sería nuestro caso, es la que utiliza reactores de mezcla completa (reactores agitados) y con objeto de optimizar el proceso de producción, operando por batch en lo que se refiere al reactor y de manera continua en las etapas de separación y purificación de los productos. Para esto se hicieron las consideraciones siguientes:

- ✓ En ambos procesos, es más común utilizar reactores de mezcla completa; pues cuestan mucho menos que los otros tipos de reactores.
- ✓ El uso de un solo reactor disminuye el costo de inversión; pero incrementa los costos de operación. El uso de dos reactores es más común, aunque se incrementa el costo de inversión porque esto permite el incremento de capacidad de producción y por tanto disminuir los costos operativos.
- ✓ A priori podemos establecer que el capital de inversión para la construcción de una planta para la producción de esteres por transesterificación sería menos costosa que la que emplea el proceso de esterificación; siendo ambas de la misma capacidad de producción.
- ✓ El proceso continuo es preferible si se requieren capacidades de producción altas.
- ✓ El proceso batch o semicontinuo permiten cambios en las materias primas y obtener una diversidad de productos.

CAPITULO VII

BLANQUEO Y REFINACIÓN

Los componentes menores de los aceite crudos y que son indeseables por su sabor, estabilidad y aspecto, se deben eliminar o reducir su participación. Entre ellos están los ácidos grasos libres, mono y di-glicéridos, fosfátidos, mucílagos, pigmentos, compuestos proteicos, restos de semillas, hidratos de carbono, entre otros.

La neutralización se realiza en forma batch, o en forma continua. Los procesos batch se utilizan en plantas que operan a pequeña escala, 20 a 50 ton/día, tienen un costo de capital menor, pero la operación es más dependiente del operador, las pérdidas son mayores y la calidad del aceite es inferior. En las plantas continuas, que se utilizan para producciones de mayor escala, se dispone de un estanque de alimentación diaria, desde donde se vierte el aceite crudo a un intercambiador de calor de placas, para que logre una temperatura acorde con el proceso. A continuación, el aceite es tratado con ácido fosfórico para su desgomado (eliminación de fosfátidos no hidratables) y luego con sosa cáustica para su neutralización. Los productos de la reacción de las etapas mencionadas, el jabón o soapstock y el aceite, son conducidos a centrifugadoras para su separación. El aceite puede quedar aun con residuos de jabón, por lo que se hace necesario lavarlos con agua blanda caliente, finalmente, el aceite es conducido a una torre de secado.

El aceite neutro y seco, pasa a la etapa de blanqueo, en la cual el aceite es tratado con tierras activadas, que permiten retirar residuos menores por medio de absorción. El blanqueo se lleva a cabo en estanques de acero, cerrados, con capacidad de 10 metros cúbicos, en el cual se condiciona la temperatura del aceite y se pone en contacto con las tierras por poco tiempo. Posteriormente, la tierra se retiene por medio de filtros, quedando el aceite neutro-blanqueado. El soapstock es almacenado para tratarlo con ácido sulfúrico, con el fin de regenerar los ácidos grasos originales, de esta manera los jabones se convierten en el principal subproducto de una refinería de aceite comestible. Este proceso se realiza en cubas de madera y dada la generación de aguas ácidas, estas deben tratarse en una planta de riles antes de su eliminación.

ASPECTOS GENERALES

La refinación física o química de los aceites y grasas, permite remover todos aquellos componentes orgánicos o mecánicos indeseables y hacerlos aptos para tratamientos posteriores, inclusive hasta para el consumo humano. Las etapas de blanqueo (decoloración) y deacidificación (desodorización), son muy importantes; dentro de este proceso se requiere: planificar, ejecutar, registrar todas las actividades, y controlar tanto materias primas como los productos. El proceso de blanqueo es un punto crítico de control que permite eliminar color y pigmentos junto con otras impurezas, tales como jabones, trazas de metales, fosfolípidos, productos de oxidación y poliaromáticos; mediante un proceso de adsorción mediante la adición de tierras.

La mayoría de los aceites y grasas pueden refinarse físicamente a una buena calidad de producto. Sin embargo en algunos casos es preferible emplear la refinación química. Es por ésta razón que una planta química debería contemplar ambos procesos de pretratamiento. La refinación física incluye el desgomado, blanqueo y deacidificación (deodorización). En la refinación química el desgomado y la deacidificación son remplazados por la neutralización.

DESGOMADO

El desgomado es la etapa crítica y la clave para el éxito de las operaciones subsecuentes. La calidad, el color, y la estabilidad del producto terminado están directamente relacionados a que tan bien trazas de metales, gomas, ceras y otras impurezas han sido removidas.

Grasas y Aceites conteniendo impurezas, se calientan y son mezcladas inicialmente con un ácido grado alimenticio en un recipiente de acondicionamiento, para promover la hidratación de fosfátidos. La mezcla es entonces tratada con agua y un agente floculante en un segundo tanque de tratamiento para completar la hidratación de las impurezas remanentes. Finalmente el material entra a un separador centrífugo donde los materiales son precipitados y removidos de la corriente principal y pasan entonces a la etapa de blanqueo.

BLANQUEO

El producto pretratado o desgomado se divide en dos corrientes de las cuales la mas pequeña es tratada con tierra blanqueadora, antes de ingresar por el domo del tanque de blanqueo. La corriente principal es calentada para incrementar la temperatura ligeramente arriba de la temperatura de operación y es espreada dentro del blanqueador: donde se seca junto con la lechada. La mezcla fluye entonces a través de los compartimientos adicionales del blanqueador y bajo continúa agitación con objeto de incrementar la acción blanqueadora de las tierras adicionadas antes, para la remoción de esas impurezas. Después del blanqueador la corriente se bombea a través de un filtro, donde las tierras junto con las impurezas atrapadas, son separadas. Después pasan por un filtro pulidor y finalmente enviada a un tanque de almacenamiento para su posterior procesamiento.

REFINACIÓN FÍSICA (DESODORIZACION)

Este es un proceso de destilación al vacío con arrastre a vapor, cuya finalidad es la de eliminar del aceite, las trazas de sustancias que comunican olor y sabor. Se realiza al vacío y en presencia de altas temperaturas con el fin de remover sustancias volátiles, evitar la hidrólisis de aceites y grasas y aprovechar el uso del vapor. Esto se puede llevar a cabo en instalaciones tipo batch, semicontinuas y continuas, con equipos hechos de acero inoxidable y provistos de calefacción. La desodorización es un proceso que demanda altos consumos de energía por lo que la buena utilización de este factor y su máxima recuperación, constituyen un requisito ineludible.

Los equipos que operan en vacío utilizan el sistema de condensación de ácidos grasos y sustancias volátiles, para ello utilizan grandes cantidades de agua. El agua retiene los materiales grasos condensados y por lo tanto se constituye en un problema de contaminación de riles. Un adelanto tecnológico importante ha sido el desarrollo de sistemas que utilizan amoniaco como medio condensante, eliminando así la fuente de contaminación.

ASPECTOS GENERALES

La refinación física es una operación similar a la refinación química, "Physical Refining of Edible Oil", JAOCS Julio 84 pp1253-1258; Stage, H. "The Physical Refining Process". *J.N77.O// Chem. Soc.* 62, febrero 1985, pp 299-308), pero suprime la neutralización con álcali, y utiliza la destilación de los ácidos grasos por arrastre de los mismos con vapor/gas, como método de desacidificación. Las condiciones de trabajo son más severas: Temperaturas entre 240 y 270 °C y presión absoluta de 3mm Hg. (Gutfinger, T and A. Letan. "Pretreatment of Soybean Oil for Physical Refining: Evaluation of Efficiency of Various Adsorbente in Removing Phospholipids and Pigments". JAOCS Diciembre 1985, pp 856-859; Por otra parte se ha comprobado que, durante el proceso de calentamiento, hasta la temperatura habitual de desodorización y/o refinación física de los aceites (tal como se utiliza actualmente por la industria de refinación de grasas), cuando estos aceites contienen cantidades apreciables de alcoholes grasos libres, tiene lugar la formación de ceras, "Effects of physical refining on contents of waxes and fatty alcohols refined olive oil." JAOCS. (2002) 79:101-104; Tubaileh, R.M.; Graciani Constante, M^a.M.; León Camacho, M.; López López, A.; Graciani, Constante, E. "Kinetics of the decomposition of total aliphatic waxes in olive oil during deodorization." JAOCS.(2002) 79:971-976.). Además se sabe que en determinados aceites (ricos en alcoholes grasos libres), se forman ceras durante el proceso de desodorización y/o refinación física de los mismos y que se generan turbideces en el aceite desodorizado, aunque hayan sido previamente descerados, con su consiguiente pérdida de calidad y necesidad de un segundo descerado para su comercialización (Comunicación privada industrial). El sistema que se propone incide en la eliminación de los alcoholes grasos, componentes de las ceras, modificando el proceso de refinación física; modificando el proceso de calentamiento de los aceites antes de su refinación física, para evitar la esterificación de los alcoholes libres; reduciendo adecuadamente la temperatura de destilación, y con control de la temperatura de los gases de salida en la cabeza del desodorizador para evitar el reflujo.

Se conoce la influencia de las variables de la Operación Básica "destilación, a alta temperatura, vacío y con arrastre de vapor, de los ácidos grasos contenidos en el seno de un aceite" independientemente de que se vaya a utilizar dicha operación en la refinación física de aceites pero teniendo en cuenta que los resultados de la destilación que se realiza tienen que ser compatibles en todo momento con la conservación de la calidad del aceite. No se puede plantear la Operación Básica de destilación, a alta temperatura, vacío y con arrastre de vapor, de los ácidos grasos

contenidos en el seno de un aceite con una gran eficacia si en estas condiciones de las variables del proceso se deteriora la calidad del aceite en el cual están dichos ácidos grasos (Prieto, M^a.M., Bada, J.C. .Graciani, E. Lombardía, I., "A Comparative Study of Two Heating Procedures in the Physical Refining of Edible Oil", J.Am.Oil Chem. Soc. 76, diciembre 1999. pp 1471-1476. Bada, J.C, M^a.M. Prieto, J.Xiberta, E. Graciani and M. León Camacho, " Results of the Aplication of two Heating Methods in the Physical Refining of High Fatty Acids Olive and Sunflower Oil".JAOCS .79, n° 3, 2002, 209-214). En los dos trabajos citados se estudia y comprueba la eficacia de la destilación de los ácidos grasos en función de las variables del proceso y no se ha estudiado nada del proceso de destilación de los alcoholes grasos. Se conocen las relaciones entre las variables que rigen la refinación física industrial de los aceites y el contenido en ceras de los aceites de oliva durante la desodorización industrial y durante la refinación física industrial de dichos aceites (Tubaileh, R.M. "Variación en el contenido en ceras y alcoholes grasos en el aceite de oliva durante la desodorización". Tesis Doctoral. Universidad de Córdoba (1999); Tubaileh, R.M.; Garrido-Fernández, A.; Ruiz-Méndez, M.V.; León Camacho, M.; Graciani, Constante, E. "Effects of physical refining on contents of waxes and fatty alcohols of refined olive oil." J. Am. Oil Chem. Soc. (2002) 79:101-104). Como consecuencia de este estudio se ha comprobado que durante ambas operaciones industriales tiene lugar en el seno del aceite la reacción de formación y descomposición de las ceras presentes en el aceite.

DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

Los aceites o grasas pasan a un deaerador y se calientan, primero en un economizador; donde intercambia calor el material refinado y posteriormente se calienta, con aceite térmico; antes de su entrada al desodorizador. Alrededor del 85% de la energía consumida en esta etapa, es regenerada.

En el desodorizador el material fluye a través de tres secciones independientes con capuchas burbujeadoras de diseño especial y bandejas de almacenamiento (platos). El aceite entra al desodorizador a una temperatura entre 90-100^oC, de ahí pasaría al primer plato de destilación por arrastre de gas/vapor a una temperatura; el cual se mantiene en 160-220^oC y 3mm Hg. En esta etapa se eliminan los alcoholes libres presentes en el aceite y los que se pudieran formar por el desdoblamiento de las ceras. o. Los vapores, generados en los platos; por esparado con vapor pasan a contracorriente a través de la delgada capa de aceite que se encuentra en las capuchas burbujeadoras. Esta acción facilita la rápida remoción de ácidos grasos y

otros materiales volátiles indeseables minimizando también el consumo de vapor. Durante el paso del material a través del desodorizador la temperatura de operación del proceso, es controlada por el suministro de vapor a los platos burbujeadores. La temperatura del aceite estará entre 230 y 270 °C, manteniendo constante todas las demás variables del proceso. El desodorizador tiene un dispositivo adecuado para la evacuación de los gases de salida de esta segunda fase análogo al de la primera fase pero independiente del mismo, para que estos gases no entren en contacto con los de la fase anterior en el interior del desodorizador. El aceite pasará a una tercera fase (otro piso del desodorizador) en la que se procederá a enfriarlo hasta la temperatura de 100°C adecuada para su salida del desodorizador, sin merma de su calidad; ese enfriamiento se realizará bajo vacío y con arrastre de vapor/gas. Como resultado la temperatura de operación requerida, puede ser cuidadosamente controlada durante todo el proceso, permitiendo así una calidad óptima de producto.

Este diseño especial permite operar con temperaturas menores en el interior del equipo de proceso de desodorización. Minimizando cualquier riesgo ocasionado como resultado de un excesivo calentamiento del material

Después que el material sale del desodorizador la corriente es bombeada a través de un economizador con objeto de recuperar energía y posteriormente a un enfriador, de donde finalmente pasará por un filtro pulidor antes de ser enviada a un tanque de almacén.

Los vapores extraídos del desodorizador, junto con los ácidos grasos, son recolectados y se enfrían en un scrubber; donde arriba del 98% de los ácidos grasos son recuperados. **Diagrama de flujo 7.1**

CAPITULO VIII

HIDROGENACIÓN

La hidrogenación es un cambio químico que permite modificaciones a nivel molecular, que tienen como objetivo la estabilización de los aceites y la provisión de consistencia adecuada a la materia grasa, para su aplicación final. La hidrogenación se lleva a cabo sobre el aceite blanqueado, el cual debe estar lo más purificado posible, para que el proceso pueda realizarse con buenos resultados.

La hidrogenación es un proceso batch, llevado a cabo en convertidores de acero, en los cuales se verifica una reacción en fase heterogénea, es decir, que un gas interactúa con un líquido en presencia de un catalizador sólido. Por ello, los reactores son cerrados, están en condiciones de operar bajo presiones moderadas y llevan incorporados mecanismos de agitación. El agitador se elabora bajo condiciones que permitan que el gas admitido por la parte inferior del convertidor, permanezca en contacto el mayor tiempo posible con el aceite líquido. La reacción sigue, hasta que el operador verifique las características que se le quieran dar al producto final. Luego, el lote de producción se descarga y se retira el catalizador por medio de filtración.

ASPECTOS GENERALES

Uno de los más viejos y diversos procesos catalíticos es la hidrogenación selectiva de grupos funcionales contenidos en moléculas orgánicas para producir: (1) químicos finos,(2) intermediarios para la producción de otros productos de importancia industrial,(3) monómeros para la producción de polímeros, (4) hidrogenación de grasas y aceites.

La hidrogenación se define como la reacción entre hidrógeno molecular y un compuesto o molécula, normalmente en la presencia de un catalizador. La reacción puede ser solo la ruptura y adición de hidrógeno en los dobles y triples enlaces carbono-carbono, donde se adiciona 1 mol de hidrógeno por cada enlace saturado. Las reacciones en las cuales la adición de hidrógeno resulta en la ruptura. (disociación) de la molécula se llama hidrogenación destructiva o Hidrogenólisis.

La hidrogenación en fase líquida es una reacción extremadamente exotérmica; Los dos enlaces (σ) sigma (**C- H**) que se forman, son en conjunto más firmes que los enlaces σ (**H-H**) y pi (π) que se rompen. Se generan calores de reacción entre 65-550 KJ/Mol.

La hidrogenación procede a una velocidad despreciable en ausencia de un catalizador, aun a temperaturas y presiones elevadas a pesar de ser una reacción exotérmica por lo que se requiere del uso de un catalizador; para reducir su energía de activación (Ea).

Por definición, en la catálisis homogénea, reactivos y catalizador forman un fluido singular con una sola fase; por el contrario en catálisis heterogénea reactivos y catalizador están presentes en fases diferentes. Intercambio de masa y transferencia de calor a través de la interfase son un requisito para que la reacción ocurra.

MECANISMO DE REACCIÓN

El mecanismo de reacción de un enlace insaturado carbón-carbón, podía parecer un proceso simple; sin embargo es extremadamente complejo:



1.2 Hidrogenación del doble enlace carbón-carbón.

Cuando ocurre una reacción catalítica heterogénea diversos procesos físicos y químicos deben ocurrir en secuencias peculiares. Esas etapas se esquematizan en la **figura 8.1**, las partes a y b, para una reacción gas/líquido catalizada por un catalizador sólido, tal como en la hidrogenación de grasas.

No importa como se activa una partícula de catalizador, ésta puede ser efectiva solamente si los reactivos (hidrógeno y aceite) consiguen contactar las superficies externa e interna del catalizador El proceso de catálisis puede ser dividido en varias

etapas, como se indica a continuación: (1) transferencia del reactivo gaseoso (H_2) a la interfase gas/líquido (difusión), Y (2) de ahí a la fase líquida (adsorción y difusión); transferencia de ambos reactivos (H_2 y grasa/aceite) de la fase líquida a la superficie externa de la partícula de catalizador (difusión paralizada capa externa que rodea la partícula de catalizador); (4) transferencia de los reactivos dentro de los poros del catalizador (difusión interna) (5) adsorción de los reactivos seguido de cualquiera de las etapas 3 o 4; allanado de reacción; (7) desorción y transferencia de producto (s) por (8) difusión interna (9) y externa a las fases líquida o gaseosa.

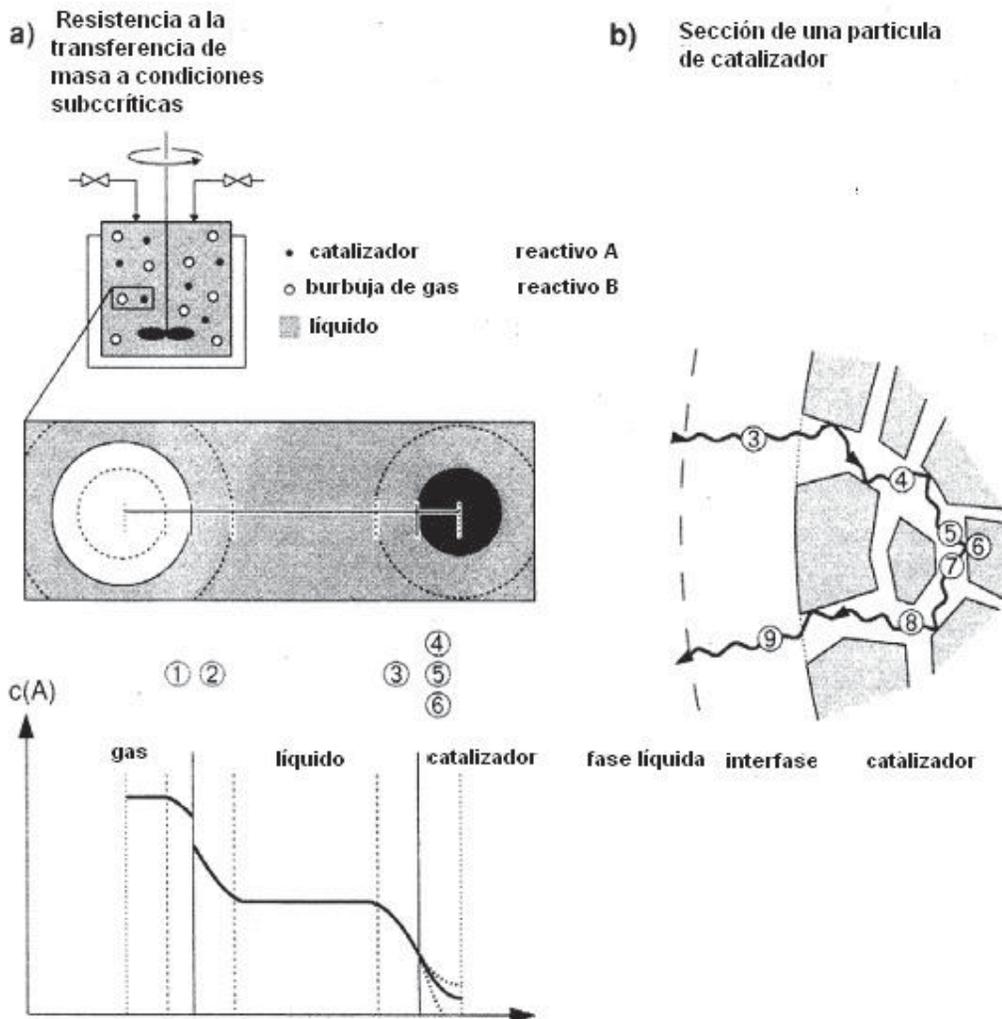


Figura 8:1 Secuencia de las etapas físicas y químicas ocurridas en reacciones gas-líquido con catálisis heterogénea (e.g. hidrogenación de compuestos líquidos). La parte a muestra una sección representativa del contenido del reactor consiste de una burbuja de gas y una partícula de catalizador sólido y sus correspondientes leyes de transferencia de masa entre las capas (resistencias). La parte b ofrece una magnífica sección transversal del catalizador de partículas (Baiker, 1999).

DESCRIPCION DEL PROCESO

La hidrogenación de grasas y aceites se efectúa de manera industrial por cualquiera de los procesos: (1) Batch o (2) Continuo.

En la industria es más común encontrar el proceso Batch; el cual se efectúa en Reactores Agitados, donde se hace reaccionar la grasa con hidrógeno gaseoso, generalmente con una pureza mínima de 99.5%; en presencia de un catalizador, comúnmente níquel (los productos comerciales normalmente contienen de 20 a 25 % de níquel activo). El tamaño del reactor de hidrogenación, usualmente conserva una relación de 2:1 o 3:1 entre el diámetro y el nivel de líquido; incluyendo un espacio "muerto" para la acumulación del hidrógeno. Un diagrama de flujo de proceso típico es como el mostrado en la figura 8-2; Una porción de la carga que se alimenta al reactor previamente aforada se separa para realizar la mezcla con el catalizador (usualmente en una proporción de 0.01 a 0.02 % en peso por carga al reactor). La capacidad del reactor depende del volumen de producción de la planta y varía desde 5 hasta 20 m³ equipado con agitador y con sistemas: (1) de enfriamiento, para controlar la temperatura en el reactor y (2) un sistema de vacío para la eliminación del aire contenido en el reactor, antes del inicio de la reacción; también cuenta con (3) un sistema de calentamiento para incrementar la temperatura hasta la requerida para efectuar la reacción (usualmente 120° -130° C)

Una vez que se efectúa la carga al reactor, se inicia el calentamiento del material; el equipo de vacío debe estar en operación; al llegar a los 120° C se adiciona la lechada con el catalizador (el agitador y el sistema de vacío deben estar fuera de operación) y se inicia la adición del hidrógeno, también se arranca el agitador nuevamente. Como la temperatura en el reactor se va incrementando, ésta debe controlarse mediante el sistema de enfriamiento a temperaturas menores a 200° C.

Las condiciones siguen manteniéndose hasta que la reacción se termina; para ello es común realizar un análisis del valor de yodo. Terminada la reacción se purga el hidrógeno remanente del reactor y se procede a enfriar. Posteriormente el material se filtra y se envía a un tanque de almacenamiento.

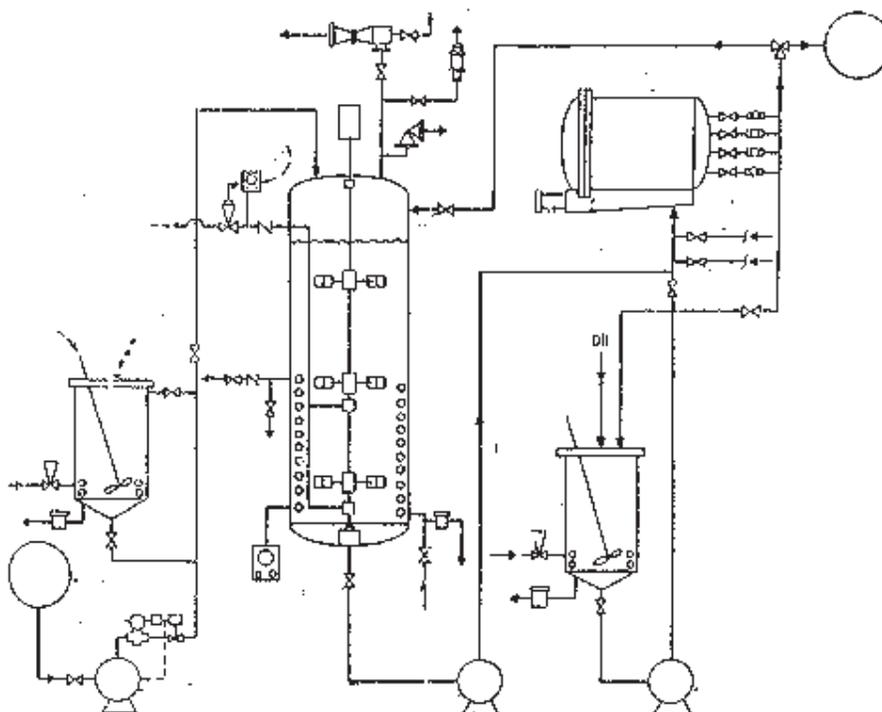


Figura 8.2: Proceso de Hidrogenación de Aceites (Albright, 1967).

Dependiendo del grado de recuperación de calor los procesos de hidrogenación se dividen en:

Sin recuperación de calor. La planta está equipada con solamente un reactor en el cual el material se deshidrata, se hidrogena, se enfría y se envía a filtración; sin recuperar nada de energía; como en el esquema anterior.

Recuperación parcial de calor. Es el proceso más utilizado por su versatilidad
 Apéndice VIII figura 8.3

Recuperación integral de calor. La planta no consume vapor externo, ya que utiliza vapor generado por el calor de la reacción, sin embargo este proceso no es recomendable cuando se requieren cambios frecuentes de alimentación.

Otro aspecto importante de considerar en los procesos de hidrogenación por batch es el diseño del reactor; existen diversos diseños de reactores, pero los podemos dividir en:

Recirculación externa. En éste diseño una corriente se toma del reactor y mediante un equipo de bombeo se hace recircular al reactor; la mezcla del hidrógeno con la fase líquida, se realiza mediante un educor. Apéndice VIII figura 8.4

Recirculación interna. Éste modelo de reactor es el más común de encontrar en los procesos de hidrogenación, Gianazza ® ha desarrollado uno de los más eficientes diseños; especial para la reacciones gas-líquido en presencia de un catalizador sólido suspendido; el cual es capaz de realizar la recirculación del hidrógeno en la fase líquida sin la ayuda de un compresor o cualquier otro dispositivo externo. Ver Apéndice VIII figura 8.5

El agitador está equipado con dos tipos de turbinas: Una superior tipo impulsor centrifugo doble con anillo autoinductor, la cual trabaja de manera semejante a una bomba; toma el hidrógeno que no reaccionó, del domo del reactor y lo lleva nuevamente al seno del líquido donde está la zona de reacción. La turbina inferior, (su número depende del tamaño del reactor) da predominantemente un flujo radial: eso mejora la transferencia de calor, ayuda a que el catalizador esté totalmente suspendido y el gas distribuido uniformemente como pequeñas burbujas, permaneciendo por más tiempo en contacto con la suspensión grasa-catalizador.

La conjunción de todos los factores tanto de diseño como económicos son los que determinan finalmente la elección del equipo a utilizar; en nuestro caso se decidió utilizar un reactor con recirculación forzada,

CAPITULO IX

TRANSESTERIFICACIÓN

De Grasas y Aceites para la Obtención de Esteres de Glicerol y Esteres Metílicos

Aquí describiremos el proceso para la fabricación de ésteres metílicos y ésteres de glicerol. En el caso de estos últimos analizaremos particularmente la obtención del monoestearato de glicerilo, aunque cabe mencionar que para la obtención de otros esterres de glicerol las condiciones de operación son muy semejantes, sin embargo la producción de esterres a partir de grasas y aceites, sin hidrogenar, vía transesterificación; requiere de mayor atención, pues se colorean mas fácilmente y la separación de las fases al final de la reacción es más complicada por su tendencia a la formación de emulsiones.

Se decidió utilizar el proceso continuo utilizando reactores agitados para la obtención de éstos productos por ser éste proceso el que más ventajas ofreció; por el tamaño de planta y por el tipo de productos que se pretende producir.

Esteres de Glicerol / (Monoestearato de Glicerilo).

El monestearato de glicerilo es obtenido por glicerolisis de triglicéridos (Transesterificación), la reacción se efectúa a temperaturas de 200-250°C. El proceso más simple se muestra en el **Diagrama de de flujo 9.1**.

El catalizador empleado, usualmente 0.7- 1. % en peso de la carga es una mezcla de jabones de sodio y potasio, pues son fácilmente removidos después de la mezcla de reacción. Para desplazar el equilibrio de la reacción hacia la formación de MEG se carga al reactor un lote que contiene 75% de triglicérido y 25 % de glicerina. Después de la reacción 15% de la glicerina no reaccionó; pero solo 8-9% puede ser separada por decantación, 6-7% permanece disuelto en la fase grasosa. También puede ser separada por centrifugación y el contenido de glicerina libre será mucho menor.

El producto obtenido, contiene alrededor de 50% de monoglicéridos, 40% de diglicéridos, 7 % de de glicerina libre y 3% de una mezcla de triglicéridos, ácidos grasos libres, diglicerina y catalizador.

Para algunas aplicaciones el producto puede ser vendido así; o realizando un lavado, para disminuir el contenido de glicerina. Sin embargo en otros casos se requieren contenidos de glicerina menores al 1%; en esos casos se utiliza una columna de agotamiento o bien un evaporador de película operando al vacío.

Más recientemente las aplicaciones del MEG requieren concentraciones de >90 % de monoglicérido con bajo contenido de ácidos grasos libres, cenizas y otras impurezas; para lograr esto se requiere destilar el producto. Esto solo puede hacerse por destilación molecular @ 200° C y 0.01 mbar o menos (Short Path).

Los reactivos y catalizador son cargados a un reactor de mezcla completa, provisto de un condensador de reflujo; donde se calientan a 230° C. La temperatura se mantiene mientras la reacción transcurre, bajo una atmósfera inerte hasta que se tiene una conversión deseada (ésta se verifica por medio de análisis de muestras tomadas del reactor). Una vez alcanzado el grado de conversión deseado; la mezcla se bombea a un segundo reactor y se procede a enfriar tan rápido como sea posible para minimizar la reversibilidad de la reacción. Los catalizadores son desactivados adicionando una pequeña cantidad de ácido fosfórico. Ver diagrama de flujo 9.2 Anexo IX.

Una vez que el lote es enfriado a una temperatura de 90-100° C Se bombea a un separador y las dos corrientes se envían a tanques de almacenamiento para su tratamiento posterior.

La glicerina es purificada por destilación y es nuevamente reutilizada en el proceso.

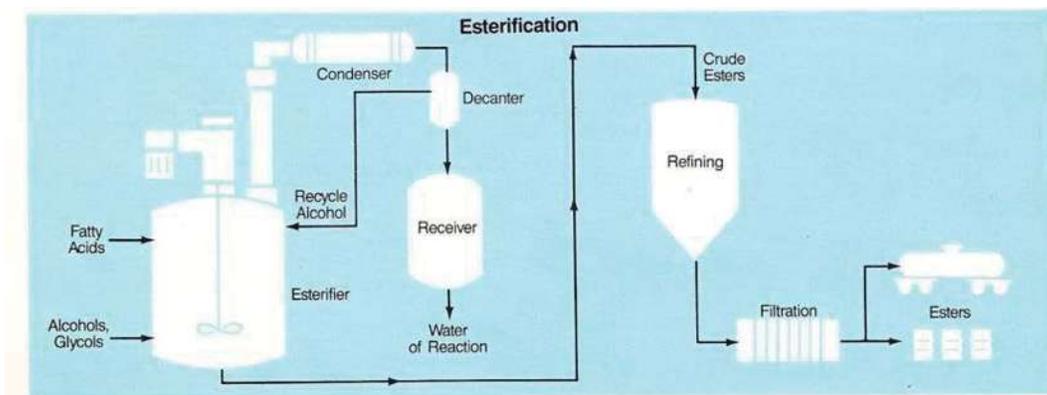


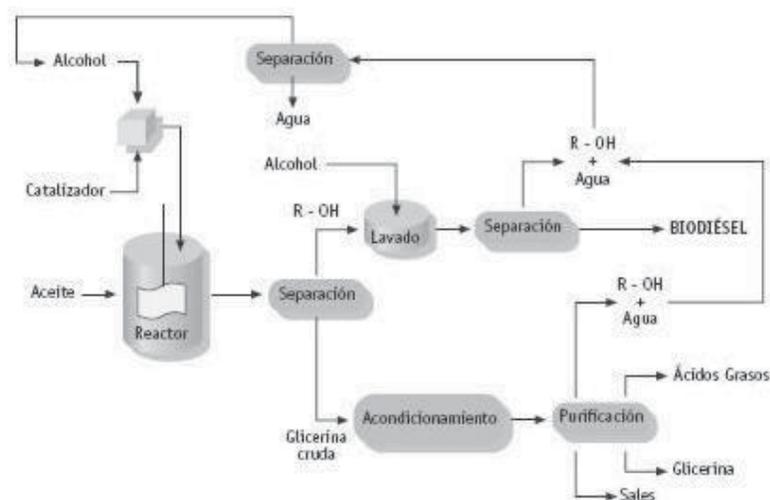
Diagrama de Flujo 9.1 Proceso de Esterificación

Esteres Metílicos

Proceso Discontinuo

Es el método más simple para la producción de Esteres Metílicos donde se han reportado ratios 4:1 (alcohol:triglicérido). Se trata de reactores con agitación, donde el reactor puede estar sellado o equipado con un condensador de reflujo. Las condiciones de operación más habituales son a temperaturas de 65°C, aunque rangos de temperaturas desde 25°C a 85°C también han sido publicadas. El catalizador más común es el NaOH, aunque también se utiliza el KOH, en rangos del 0,3% al 1,5% (dependiendo que el catalizador utilizado sea KOH o NaOH). Es necesaria una agitación rápida para una correcta mezcla en el reactor del aceite, el catalizador y el alcohol. Hacia el fin de la reacción, la agitación debe ser menor para permitir al glicerol separarse de la fase éster. Se han publicado en la bibliografía resultados entre el 85% y el 94%.

En la transesterificación, cuando se utilizan catalizadores ácidos se requiere temperaturas elevadas y tiempos largos de reacción. Algunas plantas en operación utilizan reacciones en dos etapas, con la eliminación del glicerol entre ellas, para aumentar el rendimiento final hasta porcentajes superiores al 95%. Temperaturas mayores y ratios superiores de alcohol: aceite pueden asimismo aumentar el rendimiento de la reacción. El tiempo de reacción suele ser entre 20 minutos y una hora. En el esquema 9.1 se reproduce un diagrama de bloques de un proceso de transesterificación en discontinuo.



Proceso Continuo

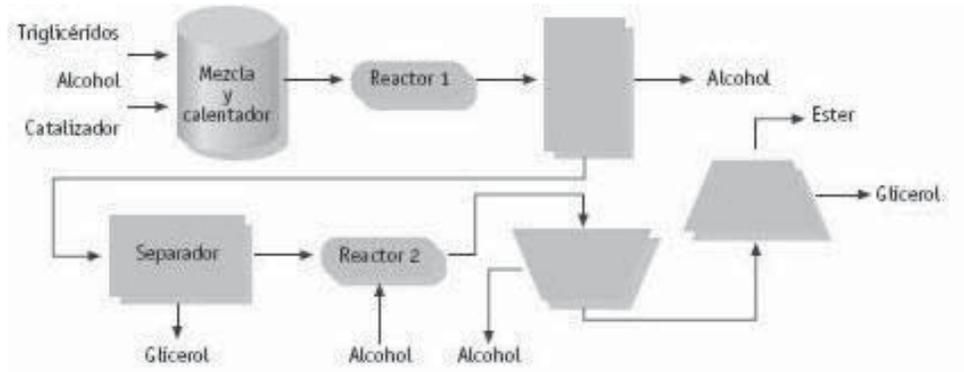
Una variación del proceso discontinuo es la utilización de reactores continuos del tipo tanque agitado, los llamados CSTR del inglés, Continuous Stirred Tank Reactor. Este tipo de reactores puede ser variado en volumen para permitir mayores tiempos de residencia y lograr aumentar los resultados de la reacción. Así, tras la decantación de glicerol en el decantador la reacción en un segundo CSTR es mucho más rápida, con un porcentaje del 98% de producto de reacción. Un elemento esencial en el diseño de los reactores CSTR es asegurarse que la mezcla se realiza convenientemente para que la composición en el reactor sea prácticamente constante. Esto tiene el efecto de aumentar la dispersión del glicerol en la fase éster.

El resultado es que el tiempo requerido para la separación de fases se incrementa. Existen diversos procesos que utilizan la mezcla intensa para favorecer la reacción de esterificación. El reactor que se utiliza en este caso es de tipo tubular. La mezcla de reacción se mueve longitudinalmente por este tipo de reactores, con poca mezcla en la dirección axial. Este tipo de reactor de flujo pistón, Plug Flow Reactor (PFR), se comporta como si fueran pequeños reactores CSTR en serie. El resultado es un sistema en continuo que requiere tiempos de residencia menores (del orden de 6 a 10 minutos) –con el consiguiente ahorro, al ser los reactores menores para la realización de la reacción. Este tipo de reactor puede operar a elevada temperatura y presión para aumentar el porcentaje de conversión.

En el esquema 9.2 se presenta un diagrama de bloques de un proceso de transesterificación mediante reactores de flujo pistón. En este proceso, se introducen los triglicéridos con el alcohol y el catalizador y se somete a diferentes operaciones (se utilizan dos reactores) para dar lugar al éster y la glicerina.

Dentro de la catálisis heterogénea los catalizadores básicos se desactivan fácilmente por la presencia de ácidos grasos libres (FFA) y de agua que favorece la formación de los mismos. Para tratar alimentaciones con cierto grado de acidez, se prefiere la esterificación de los ácidos grasos libres con superácidos que a su vez presenten una elevada velocidad de reacción de transesterificación, lo que implica que se requiera de dos reactores con una fase intermedia de eliminación de agua. De este modo, alimentaciones con hasta un 30% en FFA se pueden esterificar con metanol, reduciendo la presencia de FFA por debajo del 1%. Esta etapa previa de esterificación

se puede llevar a cabo con alcoholes superiores o glicerina que resulta atractiva en la producción de biodiésel puesto que es un subproducto del proceso.



DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

La reacción se lleva a cabo en un intervalo de temperaturas, 70°C y 75°C, y a presión atmosférica. La reacción de transesterificación se puede realizar en una o dos etapas.

Cuando se realiza en dos etapas, en la primera etapa se introduce en el reactor una cantidad de alcohol entre el 70% y el 175% de la cantidad estequiométrica. Se deja reaccionar y después, la mezcla de reacción se decanta por centrifugación para eliminar la glicerina formada, que se transfiere al depósito de glicerina, y la corriente principal se envía al segundo reactor; adicionando a éste la cantidad de alcohol necesaria para que se encuentre en una cantidad estequiométrica entre el 100% y el 200%. Se completa la reacción. Se somete a un proceso de separación para separar de la mezcla la glicerina formada y el producto se envía a una columna donde se separa el alcohol y posteriormente a un destilador

El sistema catalítico usado para la reacción de transesterificación es un sistema mixto formado por hidróxidos de metales alcalinos, preferiblemente de sodio y/o potasio, así como por los jabones de metales alcalinos, también de sodio y/o potasio, obtenidos a partir de los ácidos grasos libres contenidos en las materias primas mediante un

proceso de neutralización de los mismos. La neutralización de dichos ácidos grasos, se realiza mediante disoluciones no acuosas de hidróxidos, de sodio y/o potasio, produciéndose los correspondientes jabones que actúan como promotores o coadyuvantes de la reacción de transesterificación.

Dependiendo de la acidez de la materia prima de partida y de la cantidad de jabones necesaria para la reacción de transesterificación, será necesario añadir una cantidad de hidróxidos de metales alcalinos entre 0.2 y 0.8% en peso de la masa de reacción.

Los triglicéridos son introducidos al primer reactor, el cual cuenta con dos medios para realizar la mezcla de reactivos: un agitador y una bomba de recirculación. La mezcla se calienta hasta una temperatura de 75 °C; en ese momento se adicionan lentamente el alcohol y el catalizador y se introduce también una corriente de gas inerte, que puede ser N₂ o CO₂; para prevenir el oscurecimiento y oxidación del producto final. La temperatura de la reacción se sigue manteniendo entre 75-80 °C hasta la conversión deseada de la reacción. Luego la mezcla de reacción es enviada a un decanter para la separación de la glicerina formada y el producto enviado a un segundo reactor donde se le adiciona nuevamente alcohol y catalizador.

La temperatura del reactor se mantiene entre 70 -75 ° C . Una vez alcanzado el grado de conversión deseado la mezcla se envía a una centrífuga donde la glicerina formada es nuevamente separada, fase (2) y el producto fase éster (1) enviado a las etapas de purificación siguientes.

A la fase éster (1), formada principalmente por el éster del alcohol ligero empleado, el catalizador y trazas de alcohol sin reaccionar, glicerina y jabones. La otra fase glicerínica (2) se mezcla con la glicerina separada del primer reactor y es sometida a una operación de destilación a vacío para eliminar los restos de alcohol y residuos de catalizador. Posteriormente se somete a una neutralización con H₃PO₄. A continuación se realiza la separación de las tres fases formadas: fase líquida (2.1) de glicerina con una pureza entre el 86% y el 92%, fase líquida (2.2) de ácidos grasos y fase sólida (2.3) de la sal sódica o potásica del ácido empleado en la etapa de neutralización de la fase glicerínica.

CAPITULO X

RENDIMIENTOS EN LA PRODUCCIÓN LA PRODUCCIÓN DE ÉSTERES DE GLICEROL Y METANOL

Los diagramas de flujo con balance de materiales 10.1 y 10.2 representan los procesos para mí conocidos, para la elaboración de Monoestearato de Glicerilo.

El proceso de Esterificación es el que se utiliza en la empresa donde inicié mi carrera profesional. Ahí se obtenía el producto eterificando Ácidos Grasos de Sebo Hidrogenados a valores de Yodo menores a 1, con Glicerol en una proporción de 1:1.6 y utilizando como catalizador CaCO_3 en atmósfera inerte de CO_2 . El proceso para la obtención de MEG se realiza en un reactor agitado.

OBTENCION DE MEG VIA ESTERIFICACIÓN

Los procesos seguidos son los indicados en el diagrama 10.2, y dan inicio con el proceso de Desdoblamiento. Aquí se utiliza el proceso Contipercol con tres autoclaves en serie. La reacción entre la grasa y el agua se efectúa a 30 Kg/cm² y 230 - 240 ° C ; logrando conversiones arriba del 98 % como ácidos grasos y agua glicerinoso con concentraciones de 18-20 %.

Los ácidos grasos desdoblados se envían a destilación y el agua glicerinoso se envía a un proceso de tratamiento con cal primero para eliminar los residuos de grasa y con carbón activado después para clarificar. Después el agua tratada se somete a un proceso de Intercambio Iónico para poder enviarse a un Evaporador de película ascendente de donde se obtiene glicerina con 98.5 % mínimo de pureza.

La destilación se realiza en columnas sin relleno de empaques, así que el proceso es una destilación simple por agotamiento; con salida continua de ácidos grasos destilados y recirculación de residuos . Las condiciones de operación son vacío de 610 mm Hg (relativo) y temperatura de 230 ° . El material se recircula hasta que el residuo tiene menos de 20 % de acidez. En ese momento se sacan los residuos y se alimenta una carga nueva.

Los ácidos grasos destilados se envían entonces al proceso de hidrogenación; este se efectúa en reactores de mezcla completa con autoinductor interno. Este proceso inicia con el precalentamiento del material hasta 120 ° C, entonces se realiza la carga del catalizador y se procede a la alimentación de H₂; la temperatura en el reactor se incrementa a medida que transcurre la reacción, y puede rebasar los 200 ° C. Una vez que la presión en el reactor se empieza a incrementar se realizan muestreos para verificar si la reacción ha sido completada; si esto ocurre se procede a enfriar hasta 100 ° C y la carga del reactor es enviada a un tanque pulmón donde se le adiciona tierra de blanqueo para eliminar el catalizador mediante un filtro prensa.

Como la calidad de los ácidos grasos hidrogenados no es la adecuada para la elaboración de MEG, estos deben ser bidestilados; el proceso es semejante a la primera destilación, solo que se obtiene un producto de mayor calidad esto es VI < 1 y color < 1 R 5 A en la escala Lovibond 5^{1/4} “.

La esterificación de ácidos grasos triple prensado con glicerina se realiza en un reactor de mezcla completa, cargando los ácidos grasos seguido por la carga de glicerina y finalmente el catalizador. El reactor se mantiene con un vacío ligero 300 mm Hg (relativo) aproximadamente. La reacción va desprendiendo agua que se elimina del sistema mediante un condensador de reflujo esto provoca la generación de espuma que se controla mediante la adición de CO₂. La reacción se efectúa entre 140 y 180 ° C. Al final de la reacción se mantiene el reactor con una atmósfera de CO₂ para evitar la coloración del producto. Una vez alcanzado el grado de conversión deseado el producto es enviado a un tanque agitado provisto con atmósfera inerte donde es enfriado hasta 90 ° C; para de ahí enviarse a un sistema de Atomización que pulveriza el material para su envasado.

OBTENCION DE MEG VIA TRANSESTERIFICACION

El diagrama de flujo 10.1 representa el proceso de Transesterificación que fue seleccionado para la producción de MEG el proceso se inicia con la etapa de blanqueo y refinación; la cual se describe en el capítulo VII de este documento .

El sebo refinado y blanqueado se envía entonces a hidrogenación la cual se efectúa en un reactor con recirculación forzada y provisto de un eductor interno para la recirculación del H₂ dentro de la mezcla de reacción.

El material se carga al reactor se calienta hasta 120 ° C y se adiciona el catalizador de níquel; la temperatura se incrementa y es controlada para que no rebase los 200 ° C. Una vez concluida la reacción el material es enfriado a 100 -105° C y es enviado a un tanque agitado donde se adiciona tierra de blanqueo para eliminar el catalizador. En este caso se debe tener especial cuidado en la filtración pues el material debe salir con un VI < 1 y color < 1 Gardner.

La Transesterificación se realiza en un reactor de mezcla completa donde se adiciona el triglicérido hidrogenado TH (1), luego la glicerina con un 25 % de exceso y finalmente el catalizador (0.0015% de CaCO₃) La temperatura del reactor se va incrementando gradualmente hasta alcanzar 175 – 180 ° C . EL agua de reacción es eliminada mediante un condensador de reflujo y al igual que en la esterificación se mantiene primero un vacío ligero, controlando la espuma formada mediante la adición de CO₂ . Alcanzado el grado de conversión deseado el material es transvasado a un segundo reactor donde se enfría a 100 ° C. De aquí el material se envía a un decantador cerrado y provisto de atmósfera inerte, donde se separa la glicerina que no reaccionó.

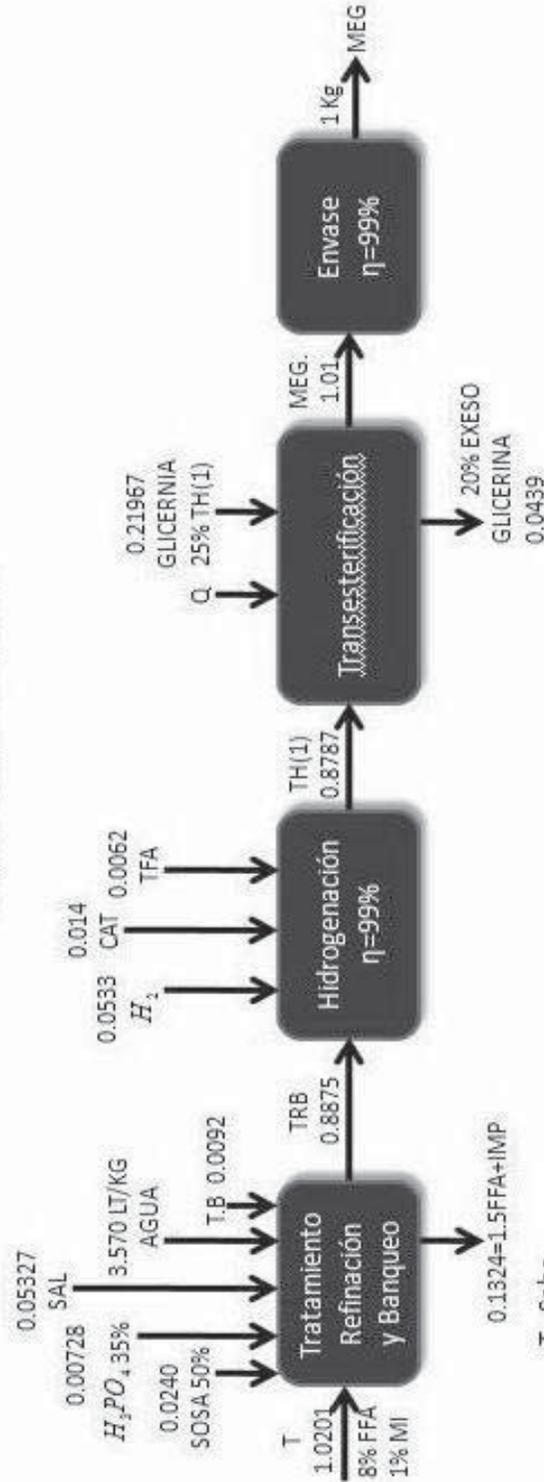
Dependiendo de presentación requerida por el cliente el producto es enviado a un atomizador para su presentación en polvo o a un escamador para su presentación en hojuelas.

La comparación de los diagramas de flujo con balance de materiales nos ayudará para realizar la comparación entre las dos principales rutas para la obtención MEG. Como puede observarse en los diagramas la esterificación requiere de mas etapas que la TE , por otro lado se requiere de un mayor capital de inversión para una planta de igual capacidad de producción de MEG.

DIAGRAMA DE FLUJO 10.1

OBTENCIÓN DE MONOESTEARATO DE GLICERILO VIA TRANSESTERIFICACIÓN

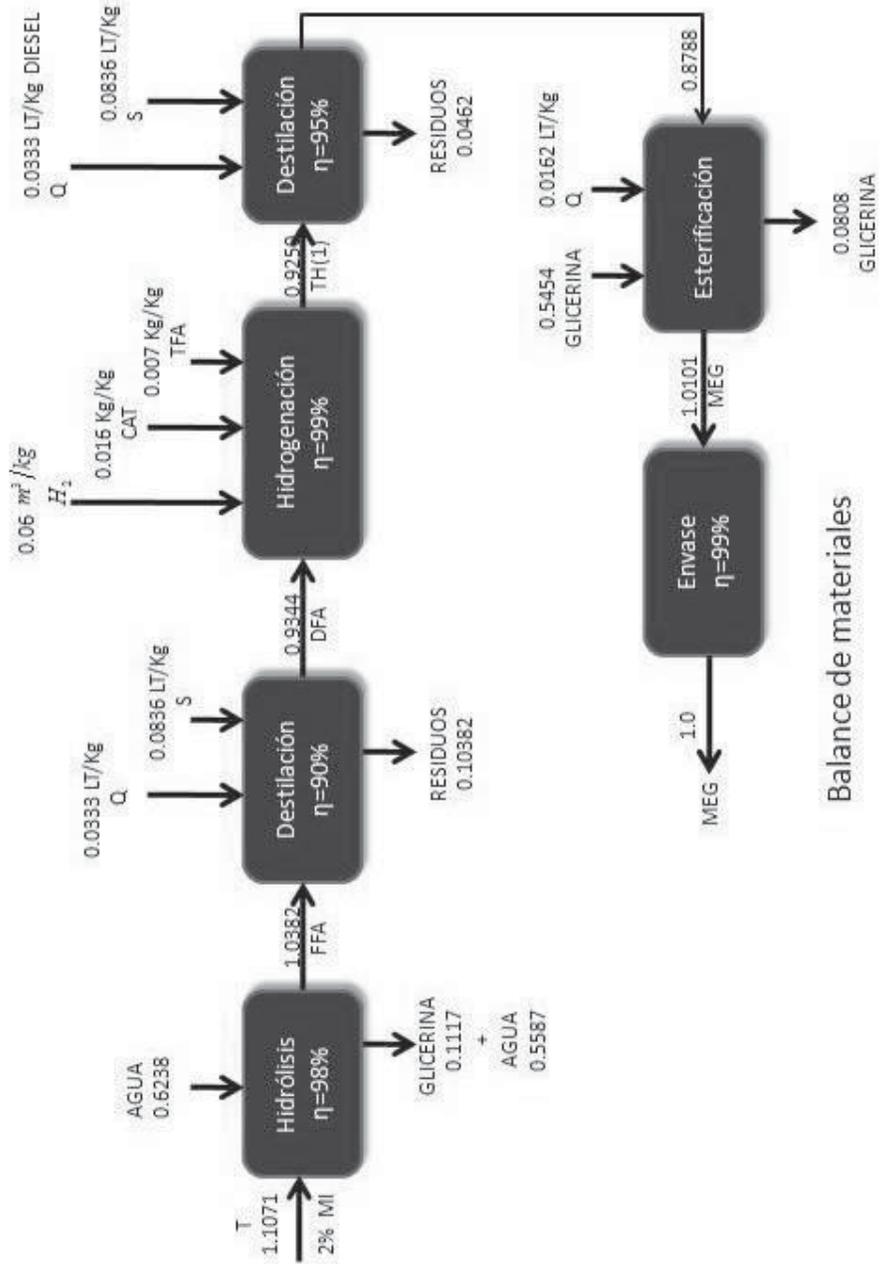
Balace de materiales



- T = Sebo
- TRB = Sebo refinado y blanqueado
- TH(1) = Sebo hidrogenado a yodo 1
- MEG = Monoestearato de glicerilo
- CAT = Catalizador de níquel
- T.B = Tierra blanqueadora
- FFA = Ácidos grasos libres
- MI = Material Insaponificable
- DFA = Ácidos grasos destilados

DIAGRAMA DE FLUJO 10.2

OBTENCIÓN DE MONOESTEARATO DE GLICERILO VIA ESTERIFICACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS

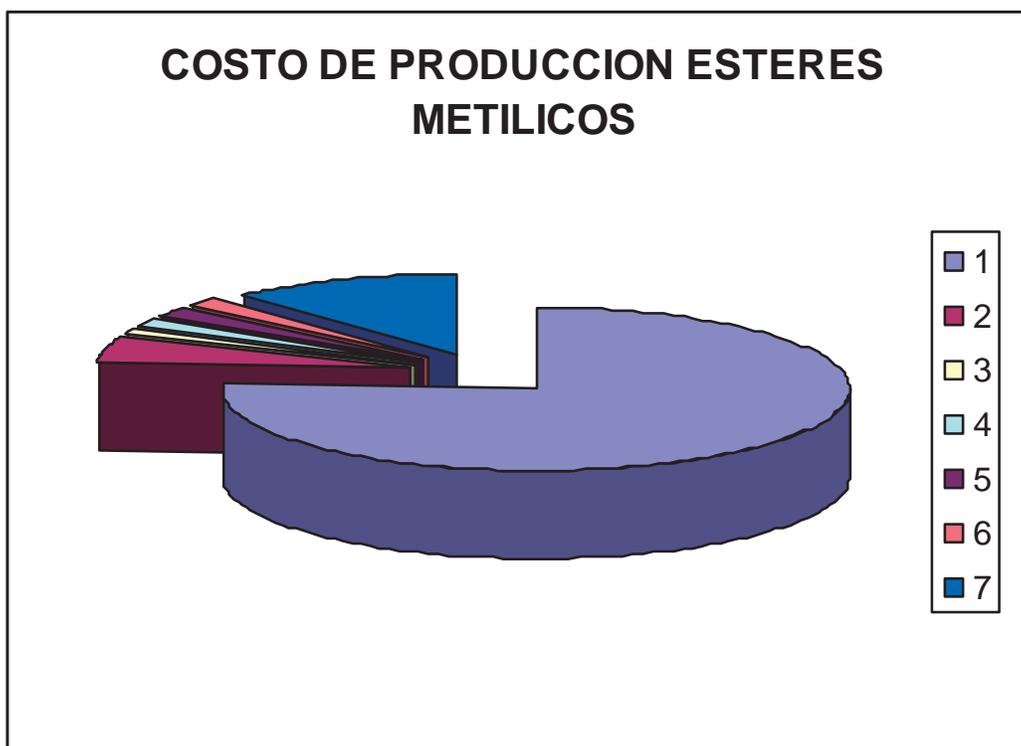




Costos de Producción de MEG (Monoestearato de Glicerilo)

1) Materia Prima 48.8%, 2) Glicerina 23.5%, 3) Reproceso de glicerina 0.7% 4) Costo de Inversión de Capital /año 8.8%, 5) Vapor b.p 3.4%, 6) Vapor a.p 0.8%, 7) Combustible 1.4 %, 8) Electricidad 0.5% , 9) Otros servicios Auxiliares agua, aire, etc 0.9 % , 10) Costo de Mano de Obra 1.6%, 11) Gastos Generales 9.5 %.

Este porcentaje del costo de fabricación es aproximado; se realizo cuando se hizo el estudio de factibilidad económica para la construcción de la planta



Costos de Producción de Esteres Metílicos

- 1) Materia Prima 76%, 2) Metanol 5.3 %, 3) Catalizador 1.3 %, 4) Mano de Obra 1.5 %, 5) Depreciación 2.2 %, 6) Servicios Auxiliares 1.8 %, 7) Gastos Generales 11.9 %.
Costos de fabricación reportados en la bibliografía.

El costo de las materias primas constituye el factor de mayor porcentaje en el costo global de producción, con un 88% del mismo.

Uno de los principales obstáculos comerciales que enfrenta la producción de Esteres Metílicos (Biodiesel), es el costo del aceite; la adquisición de semillas, transporte, almacenamiento y extracción del aceite; representa al menos el 75 por ciento del costo de producción de Biodiesel.

El costo varía en función de la materia prima utilizada. Por ejemplo, sobre la base del precio de mercado Industrial de colza, el costo estimado de la producción es de \$ 2,56 USD por galón de ésteres metílicos de colza. Estimaciones recientes, ponen el costo producción en el rango de 1,30 dólares por galón, utilizando como materia prima los residuos de grasas y en 2,00 dólares o más por galón usando Aceite de soya.

Las Principales Influencias Sobre el Costo de Fabricación de Ésteres son las siguientes:

- Costos de Capital
- Costos de Operación de la Planta, incluyendo la planta de transformación, los servicios, catalizador, materia prima, almacenamiento de productos, y edificios. Variables en función de la tecnología aplicada.
- Costos de materias primas. regidos por precios internacionales
- Costo de subproductos. El glicerol producido proporciona un ingreso adicional, compensando el costo unitario de producción.
- Costos de Distribución y Comercialización.
- Impuestos

COMENTARIO FINAL

En este documento se resumen todos los conocimientos adquiridos; primero en la supervisión, operación y dirección de una planta Oleoquímica, enfocada a la producción de Ácidos Grasos diversos, luego en una serie de pruebas efectuadas en León Gto encaminadas a la obtención de sebo a partir de desechos de tenerías como materia prima para la obtención de jabones y finalmente a la realización de pruebas a nivel laboratorio llevadas a cabo en las ciudades de Cuautla Mor. y Morelia Mich. en las plantas “ Oleoquímica S,A, de C. V.” y “ Mexicana de Triglicéridos S,A, de C.V.” con objeto de encontrar las condiciones óptimas de operación , y establecer los balances de materiales que se muestran en el diagrama de flujo 10.1 .Las pruebas incluyeron una diversidad de calidades de materia prima, catalizadores diferentes, condiciones de operación variadas, relaciones de reactivos 1:1 hasta 1:5

Las pruebas efectuadas nos ayudaron para determinar las factibilidades técnica y económica para la obtención de Monoestearato de Glicerilo utilizando el proceso de Transesterificación que se habría de construir en la segunda planta mencionada antes.

Cabe señalar que de esta última planta fui parte desde que fue visualizada, constituida, diseñada y puesta en operación; sin embargo por problemas no previstos; tuvo que extinguirse aun antes de consolidarse como empresa.

Mis vivencias como profesional de la Ingeniería Química son vastas y me han permitido saber que el conocimiento de las operaciones unitarias, los procesos unitarios, en fin... todos los conocimientos de las ciencias químicas **no** son suficientes para cumplir la misión de un Ingeniero Químico. En el marco de las ciencias entre mas conocimientos se tengan de otras áreas mas fácil, eficiente y asertivo será nuestro desempeño.

Se deben fortalecer las Relaciones Humanas; pues no debemos olvidar que una Planta Química esta formada también por seres humanos, por lo que debemos aprender a escuchar, a comunicarnos a tolerarnos, a conocernos pues esto nos permitirá salir adelante en nuestras relaciones con clientes, proveedores, jefes, subordinados, compañeros etc.

Algo que por mis experiencias ha sido relevante es el hecho de que como técnicos damos poca importancia a todo lo relacionado con la legislación industrial, esto es

¿Cómo se constituye una empresa? ¿Qué obligaciones se adquieren? ¿Qué beneficios se tienen? ; al reglamento interno de la empresa; al contrato colectivo de trabajo; a las normas de seguridad ; a la normatividad ambiental. Sin embargo el desconocimiento de ello puede acarrear problemas, que van desde algo muy simple como dejar ir un trabajador que tiene la obligación de quedarse; hasta algo verdaderamente grave como perder la vida o la libertad. Así es que exhorto a todos aquellos que siguen este sendero a que le den la importancia debida a estos mandatos

El aspecto económico tampoco debe descuidarse pues una empresa de cualquier tipo incluidas las plantas industriales debe rendir beneficios a los socios o dueños, a los trabajadores, a los clientes.

La práctica de la Ingeniería Química consiste en la concepción, la investigación el desarrollo, el diseño, la innovación tecnológica para la optimización de los procesos existentes y sus productos o la creación de nuevos procesos y productos con fines útiles para la sociedad.

Todo ello debe efectuarse en armonía con su entorno social y sin dañar el medio ambiente.

APENDICE I

TABLA 1.1

| Nombre Químico y Descripción de Algunos Ácidos Grasos | | | | |
|---|------------------|-----------------|--|---|
| Nombre Común | Carbon Átomos | Doble Enlace | Nombre Científico | Orígen/Fuente |
| Acido Butírico | 4 | 0 | Ácido butanoíco | mantequilla |
| Acido Caproico | 6 | 0 | Ácido hexanoíco | mantequilla |
| Acido Caprílico | 8 | 0 | Ácido octanoíco | Aceite de coco |
| Acido Cáprico | 10 | 0 | Ácido decanoíco | Aceite de coco |
| Acido Laurico | 12 | 0 | Ácido dodecanoíco | Aceite de coco |
| Acido Mirístico | 14 | 0 | Ácido tetradecanoíco | palm kernel |
| Acido Palmítico | 16 | 0 | Ácido hexadecanoíco | Ac. de palma |
| Acido Palmitoleíco | 16 | 1 | Ácido 9-hexadecenoíco | Grasa animal |
| Acido Esteárico | 18 | 0 | Ácido octadecanoíco | Grasa animal |
| Acido Oleico | 18 | 1 | Ácido 9-octadecenoíco | Aceite de oliva |
| Acido Ricinoleico | 18 | 1 | Ácido 12-hidroxi-9-octadecenoíco | Ac. de castor |
| Acido Vacenico | 18 | 1 | Ácido 11-octadecenoíco | mantequilla |
| Acido Linoleíco | 18 | 2 | Ácido 9,12-octadecadienoíco | Semilla de uva |
| Acido Alfa-Linolénico (ALA) | 18 | 3 | Ácido 9,12,15-octadecatrienoico | Aceite de linaza |
| Acido Gamma-Linolénico (GLA) | 18 | 3 | Ácido 6,9,12-octadecatrienoico | Aceite de borraja |
| Acido Arachidico | 20 | 0 | Ácido eicosanoico | cacahuete, pescado |
| Acido Gadoleico | 20 | 1 | Ácido 9-eicosenoico | pescado |
| Acido Araquidónico (AA) | 20 | 4 | Ácido 5,8,11,14-eicosatetraenoico | Hígado de bacalao |
| EPA | 20 | 5 | Ácido 5,8,11,14,17-eicosapentaenoico | pescado |
| Acido Behénico | 22 | 0 | Ácido docosanoico | Aceite de colza |
| Acido Erucico | 22 | 1 | Ácido 13-docosenoico | Aceite de colza |
| DHA | 22 | 6 | Ácido 4,7,10,13,16,19-docosahexaenoico | pescado |
| Acido Lignocérico | 24 | 0 | Ácido tetracosanoico | Pequeñas cantidades en la mayoría |

COMPOSICIÓN TÍPICA DE GRASAS Y ACEITES COMUNES.

Porcentaje en peso de ácidos grasos totales.

| Grasa / Aceite | Insat./Sat. ratio | Saturados | | | | | Mono insaturados | Poli insaturados | |
|----------------------|----------------------|-----------|---------|-----------|-----------|----------|---------------------|-------------------------|----------------------------------|
| | | Caprico | Laurico | Mirístico | Palmitico | Eteárico | Oleico | Linoleico Acido (ω6) | Alfa Linolenico Acido (ω3) |
| | | C10:0 | C12:0 | C14:0 | C16:0 | C18:0 | C18:1 | C18:2 | C18:3 |
| Aceite de Almendra | 9.7 | - | - | - | 7 | 2 | 69 | 17 | - |
| Sebo Bovino | 0.9 | - | - | 3 | 24 | 19 | 43 | 3 | 1 |
| Mantequilla (vaca) | 0.5 | 3 | 3 | 11 | 27 | 12 | 29 | 2 | 1 |
| Mantequilla (cabra) | 0.5 | 7 | 3 | 9 | 25 | 12 | 27 | 3 | 1 |
| Mantequilla (humana) | 1.0 | 2 | 5 | 8 | 25 | 8 | 35 | 9 | 1 |
| Aceite de Canola | 15.7 | - | - | - | 4 | 2 | 62 | 22 | 10 |
| Cocoa | 0.6 | - | - | - | 25 | 38 | 32 | 3 | - |
| Hígado de Bacalao | 2.9 | - | - | 8 | 17 | - | 22 | 5 | - |
| Aceite de Coco | 0.1 | 6 | 47 | 18 | 9 | 3 | 6 | 2 | - |
| Aceite de Maíz | 6.7 | - | - | - | 11 | 2 | 28 | 58 | 1 |
| Aceite de Algodón | 2.8 | - | - | 1 | 22 | 3 | 19 | 54 | 1 |
| Aceite de Linaza | 9.0 | - | - | - | 3 | 7 | 21 | 16 | 53 |
| Ac. de Uva (semilla) | 7.3 | - | - | - | 8 | 4 | 15 | 73 | - |
| Manteca de Cerdo | 1.2 | - | - | 2 | 26 | 14 | 44 | 10 | - |
| Aceite de Oliva | 4.6 | - | - | - | 13 | 3 | 71 | 10 | 1 |
| Aceite de Palma | 1.0 | - | - | 1 | 45 | 4 | 40 | 10 | - |
| Oleína de Palma | 1.3 | - | - | 1 | 37 | 4 | 46 | 11 | - |
| Ac. de Palm Kernel | 0.2 | 4 | 48 | 16 | 8 | 3 | 15 | 2 | - |
| Aceite de Cacahuete | 4.0 | - | - | - | 11 | 2 | 48 | 32 | - |
| Aceite de Cártamo* | 10.1 | - | - | - | 7 | 2 | 13 | 78 | - |
| Aceite de Ajonjolí | 6.6 | - | - | - | 9 | 4 | 41 | 45 | - |
| Aceite de Soya | 5.7 | - | - | - | 11 | 4 | 24 | 54 | 7 |
| Aceite de Girasol* | 7.3 | - | - | - | 7 | 5 | 19 | 68 | 1 |
| Aceite de Nuez | 5.3 | - | - | - | 11 | 5 | 28 | 51 | 5 |

* Variedad no alto oleico

Porcentajes pueden no sumar el 100%

APENDICE II

Table 03: Major Vegetable Oils: World Supply and Distribution (Commodity View)
Million Metric Tons

| | 2003/04 | 2004/05 | 2005/06 | 2006/07 | Oct 2007/08 | Nov 2007/08 |
|-----------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------|----------------|
| Production | | | | | | |
| Oil, Coconut | 3.29 | 3.44 | 3.40 | 3.25 | 3.32 | 3.32 |
| Oil, Cottonseed | 3.85 | 4.78 | 4.65 | 4.89 | 4.97 | 4.87 |
| Oil, Olive | 3.06 | 2.97 | 2.59 | 2.99 | 3.02 | 3.02 |
| Oil, Palm | 30.06 | 33.44 | 35.97 | 37.02 | 39.00 | 40.20 |
| Oil, Palm Kernel | 3.67 | 4.13 | 4.38 | 4.48 | 4.79 | 4.79 |
| Oil, Peanut | 5.07 | 5.09 | 4.97 | 4.88 | 4.86 | 4.87 |
| Oil, Rapeseed | 14.17 | 15.77 | 17.14 | 17.75 | 18.43 | 18.20 |
| Oil, Soybean | 30.16 | 32.55 | 34.49 | 36.27 | 37.69 | 37.73 |
| Oil, Sunflowerseed | 9.19 | 9.17 | 10.50 | 10.98 | 9.97 | 10.05 |
| Total | 102.53 | 111.33 | 118.11 | 122.50 | 126.05 | 127.03 |
| Imports | | | | | | |
| Oil, Coconut | 1.67 | 1.87 | 1.97 | 1.72 | 1.77 | 1.77 |
| Oil, Cottonseed | 0.13 | 0.10 | 0.09 | 0.11 | 0.11 | 0.11 |
| Oil, Olive | 0.60 | 0.57 | 0.57 | 0.64 | 0.61 | 0.61 |
| Oil, Palm | 21.42 | 23.93 | 25.73 | 26.56 | 27.89 | 28.31 |
| Oil, Palm Kernel | 1.49 | 1.58 | 1.73 | 1.99 | 1.93 | 1.99 |
| Oil, Peanut | 0.19 | 0.17 | 0.16 | 0.19 | 0.20 | 0.20 |
| Oil, Rapeseed | 1.36 | 1.19 | 1.45 | 2.23 | 2.40 | 2.46 |
| Oil, Soybean | 8.33 | 8.89 | 8.90 | 9.83 | 10.49 | 10.56 |
| Oil, Sunflowerseed | 1.92 | 2.17 | 3.18 | 3.40 | 3.09 | 3.09 |
| Total | 37.11 | 40.47 | 43.79 | 46.65 | 48.49 | 49.09 |
| Exports | | | | | | |
| Oil, Coconut | 1.79 | 2.04 | 2.05 | 1.74 | 1.73 | 1.73 |
| Oil, Cottonseed | 0.14 | 0.12 | 0.11 | 0.16 | 0.16 | 0.16 |
| Oil, Olive | 0.66 | 0.64 | 0.57 | 0.69 | 0.65 | 0.65 |
| Oil, Palm | 21.67 | 24.57 | 26.74 | 26.86 | 28.15 | 29.11 |
| Oil, Palm Kernel | 1.61 | 1.92 | 1.98 | 2.32 | 2.13 | 2.13 |
| Oil, Peanut | 0.24 | 0.17 | 0.19 | 0.16 | 0.17 | 0.17 |
| Oil, Rapeseed | 1.33 | 1.30 | 1.73 | 1.98 | 1.96 | 1.97 |
| Oil, Soybean | 8.83 | 9.12 | 9.82 | 10.51 | 10.63 | 10.75 |
| Oil, Sunflowerseed | 2.67 | 2.64 | 3.91 | 4.12 | 3.33 | 3.41 |
| Total | 38.92 | 42.52 | 47.10 | 48.54 | 48.91 | 50.09 |
| Domestic Consumption | | | | | | |
| Oil, Coconut | 3.24 | 3.31 | 3.41 | 3.31 | 3.36 | 3.36 |
| Oil, Cottonseed | 3.80 | 4.66 | 4.66 | 4.83 | 4.93 | 4.85 |
| Oil, Olive | 2.72 | 2.86 | 2.78 | 2.93 | 2.94 | 2.94 |
| Oil, Palm | 29.29 | 32.51 | 35.07 | 36.95 | 39.02 | 39.50 |
| Oil, Palm Kernel | 3.61 | 3.78 | 4.04 | 4.34 | 4.50 | 4.56 |
| Oil, Peanut | 5.02 | 5.11 | 5.01 | 4.97 | 4.90 | 4.91 |
| Oil, Rapeseed | 14.34 | 15.60 | 16.83 | 18.13 | 18.89 | 18.73 |
| Oil, Soybean | 30.00 | 31.66 | 33.42 | 35.62 | 38.01 | 38.07 |
| Oil, Sunflowerseed | 8.39 | 8.50 | 9.69 | 10.48 | 9.89 | 9.89 |
| Total | 100.40 | 107.98 | 114.91 | 121.55 | 126.46 | 126.82 |
| Ending Stocks | | | | | | |
| Oil, Coconut | 0.42 | 0.38 | 0.30 | 0.22 | 0.26 | 0.22 |
| Oil, Cottonseed | 0.10 | 0.21 | 0.19 | 0.19 | 0.20 | 0.16 |
| Oil, Olive | 1.09 | 1.13 | 0.94 | 0.94 | 1.00 | 0.98 |
| Oil, Palm | 3.13 | 3.41 | 3.31 | 3.07 | 2.59 | 2.96 |
| Oil, Palm Kernel | 0.38 | 0.40 | 0.49 | 0.30 | 0.38 | 0.38 |
| Oil, Peanut | 0.20 | 0.18 | 0.10 | 0.05 | 0.04 | 0.04 |
| Oil, Rapeseed | 0.46 | 0.51 | 0.56 | 0.43 | 0.39 | 0.39 |
| Oil, Soybean | 2.37 | 3.02 | 3.17 | 3.14 | 2.48 | 2.60 |
| Oil, Sunflowerseed | 0.54 | 0.75 | 0.83 | 0.60 | 0.44 | 0.44 |
| Total | 8.69 | 10.00 | 9.88 | 8.94 | 7.77 | 8.17 |

Totals may not add due to rounding

APENDICE II

Table 06: Major Vegetable Oils: World Supply and Distribution (Country View)
Million Metric Tons

| | 2003/04 | 2004/05 | 2005/06 | 2006/07 | Oct 2007/08 | Nov 2007/08 |
|-----------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------|----------------|
| Production | | | | | | |
| Indonesia | 14.24 | 16.05 | 18.25 | 19.37 | 20.04 | 21.24 |
| Malaysia | 15.12 | 17.15 | 17.50 | 17.27 | 18.75 | 18.75 |
| China, Peoples Republic of | 11.96 | 13.81 | 14.75 | 15.14 | 15.14 | 15.14 |
| EU-27 | 11.80 | 12.59 | 12.62 | 14.06 | 14.16 | 14.28 |
| United States | 8.77 | 9.76 | 10.39 | 10.44 | 10.51 | 10.48 |
| Argentina | 6.01 | 6.81 | 7.63 | 7.94 | 9.18 | 9.26 |
| India | 6.67 | 6.47 | 6.73 | 6.55 | 7.15 | 6.81 |
| Other | 27.97 | 28.71 | 30.25 | 31.74 | 31.13 | 31.08 |
| Total | 102.53 | 111.33 | 118.11 | 122.50 | 126.05 | 127.03 |
| Imports | | | | | | |
| China, Peoples Republic of | 7.12 | 6.69 | 6.96 | 8.49 | 8.81 | 9.21 |
| EU-27 | 5.63 | 6.80 | 8.03 | 8.97 | 9.21 | 9.21 |
| India | 4.56 | 5.68 | 4.84 | 5.63 | 5.84 | 6.04 |
| United States | 1.91 | 1.83 | 2.39 | 2.51 | 2.53 | 2.61 |
| Pakistan | 1.31 | 1.62 | 1.81 | 1.82 | 1.90 | 1.90 |
| Bangladesh | 0.89 | 0.99 | 1.12 | 1.24 | 1.27 | 1.31 |
| Egypt | 0.82 | 0.98 | 1.23 | 1.20 | 1.27 | 1.27 |
| Iran | 1.12 | 1.16 | 1.08 | 1.16 | 1.33 | 1.18 |
| Turkey | 0.51 | 0.76 | 1.05 | 0.76 | 1.13 | 1.13 |
| Malaysia | 1.22 | 0.76 | 1.24 | 0.77 | 0.88 | 0.88 |
| Other | 12.02 | 13.20 | 14.04 | 14.11 | 14.33 | 14.38 |
| Total | 37.11 | 40.47 | 43.79 | 46.65 | 48.49 | 49.09 |
| Exports | | | | | | |
| Indonesia | 9.12 | 11.40 | 13.41 | 13.53 | 14.44 | 15.44 |
| Malaysia | 12.46 | 13.63 | 13.75 | 14.16 | 14.09 | 14.09 |
| Argentina | 5.30 | 5.99 | 6.89 | 7.20 | 8.08 | 8.16 |
| Brazil | 2.79 | 2.55 | 2.55 | 2.54 | 2.27 | 2.34 |
| Canada | 1.00 | 0.98 | 1.12 | 1.29 | 1.28 | 1.28 |
| Ukraine | 0.98 | 0.74 | 1.61 | 1.90 | 1.16 | 1.16 |
| United States | 0.74 | 0.84 | 0.90 | 1.32 | 1.05 | 1.10 |
| Other | 6.52 | 6.39 | 6.86 | 6.61 | 6.56 | 6.52 |
| Total | 38.92 | 42.52 | 47.10 | 48.54 | 48.91 | 50.09 |
| Domestic Consumption | | | | | | |
| China, Peoples Republic of | 18.95 | 20.53 | 21.51 | 23.40 | 23.80 | 24.26 |
| EU-27 | 16.05 | 17.95 | 19.89 | 22.09 | 22.65 | 22.77 |
| India | 11.17 | 11.58 | 11.97 | 12.17 | 12.98 | 12.86 |
| United States | 10.07 | 10.45 | 11.17 | 11.76 | 12.46 | 12.48 |
| Indonesia | 4.74 | 4.98 | 5.35 | 5.57 | 5.70 | 5.70 |
| Malaysia | 3.56 | 4.04 | 4.46 | 4.73 | 5.56 | 5.56 |
| Brazil | 3.43 | 3.59 | 3.66 | 4.06 | 4.18 | 4.21 |
| Pakistan | 2.02 | 2.42 | 2.66 | 2.85 | 2.98 | 2.94 |
| Russian Federation | 2.39 | 2.70 | 2.72 | 2.77 | 2.70 | 2.70 |
| Japan | 2.28 | 2.26 | 2.19 | 2.20 | 2.20 | 2.20 |
| Mexico | 1.85 | 1.85 | 1.98 | 1.98 | 2.09 | 2.09 |
| Turkey | 1.33 | 1.58 | 1.73 | 1.78 | 1.96 | 1.98 |
| Nigeria | 1.52 | 1.56 | 1.58 | 1.60 | 1.62 | 1.62 |
| Bangladesh | 1.08 | 1.14 | 1.24 | 1.42 | 1.49 | 1.52 |
| Egypt | 1.09 | 1.17 | 1.40 | 1.48 | 1.54 | 1.52 |
| Other | 18.90 | 20.19 | 21.38 | 21.71 | 22.57 | 22.42 |
| Total | 100.40 | 107.98 | 114.91 | 121.55 | 126.46 | 126.82 |
| Ending Stocks | | | | | | |
| EU-27 | 1.90 | 1.99 | 1.78 | 1.81 | 1.69 | 1.69 |
| Malaysia | 1.57 | 1.81 | 2.33 | 1.48 | 1.49 | 1.45 |
| United States | 0.79 | 1.09 | 1.80 | 1.67 | 1.18 | 1.18 |
| Indonesia | 1.40 | 1.11 | 0.63 | 0.95 | 0.72 | 1.09 |
| Argentina | 0.58 | 0.63 | 0.63 | 0.58 | 0.58 | 0.58 |
| Other | 2.45 | 3.37 | 2.71 | 2.46 | 2.11 | 2.18 |
| Total | 8.69 | 10.00 | 9.88 | 8.94 | 7.77 | 8.17 |

Major Vegetable Oils includes Coconut, Cottonseed, Olive, Palm, Palm Kernel, Peanut, Rapeseed, Soybean, and Sunflowerseed oil.

APENDICE II

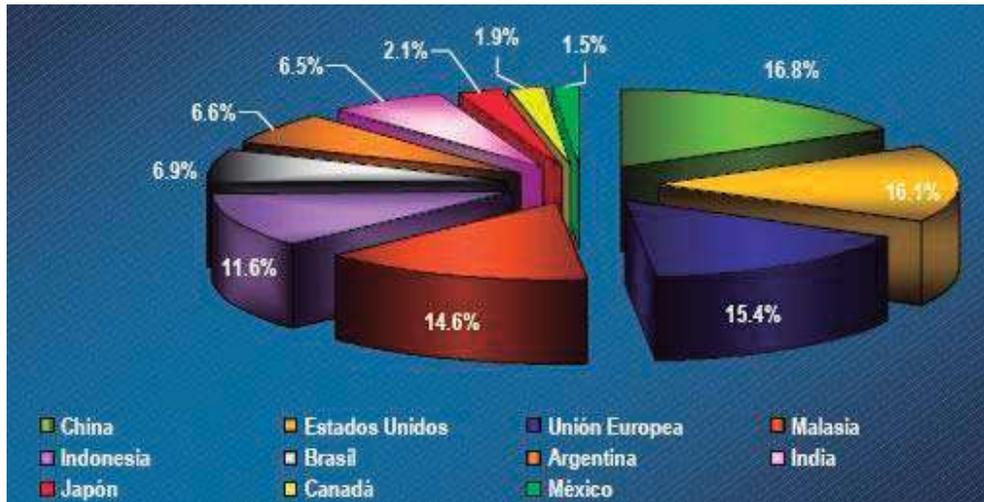


Figura 2.1 PRICIPALES PRODUCTORES DE ACEITES Y GRASAS

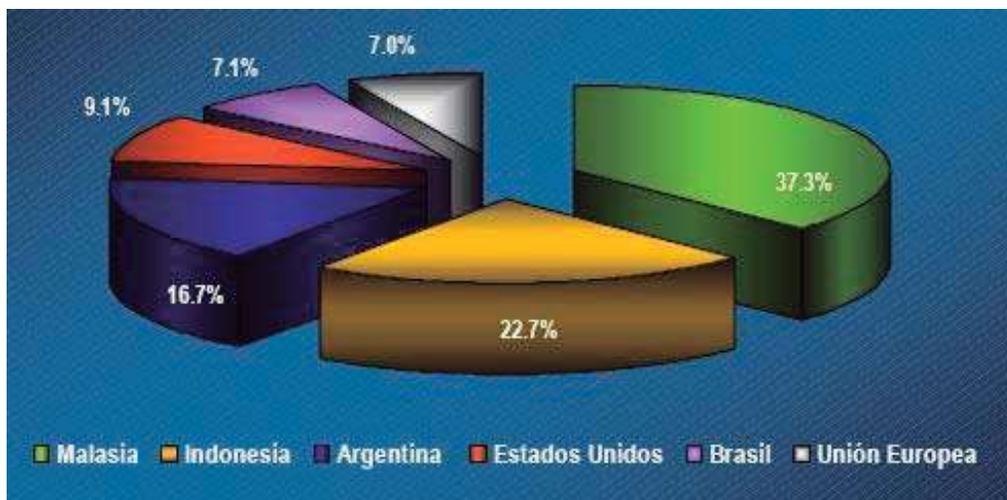
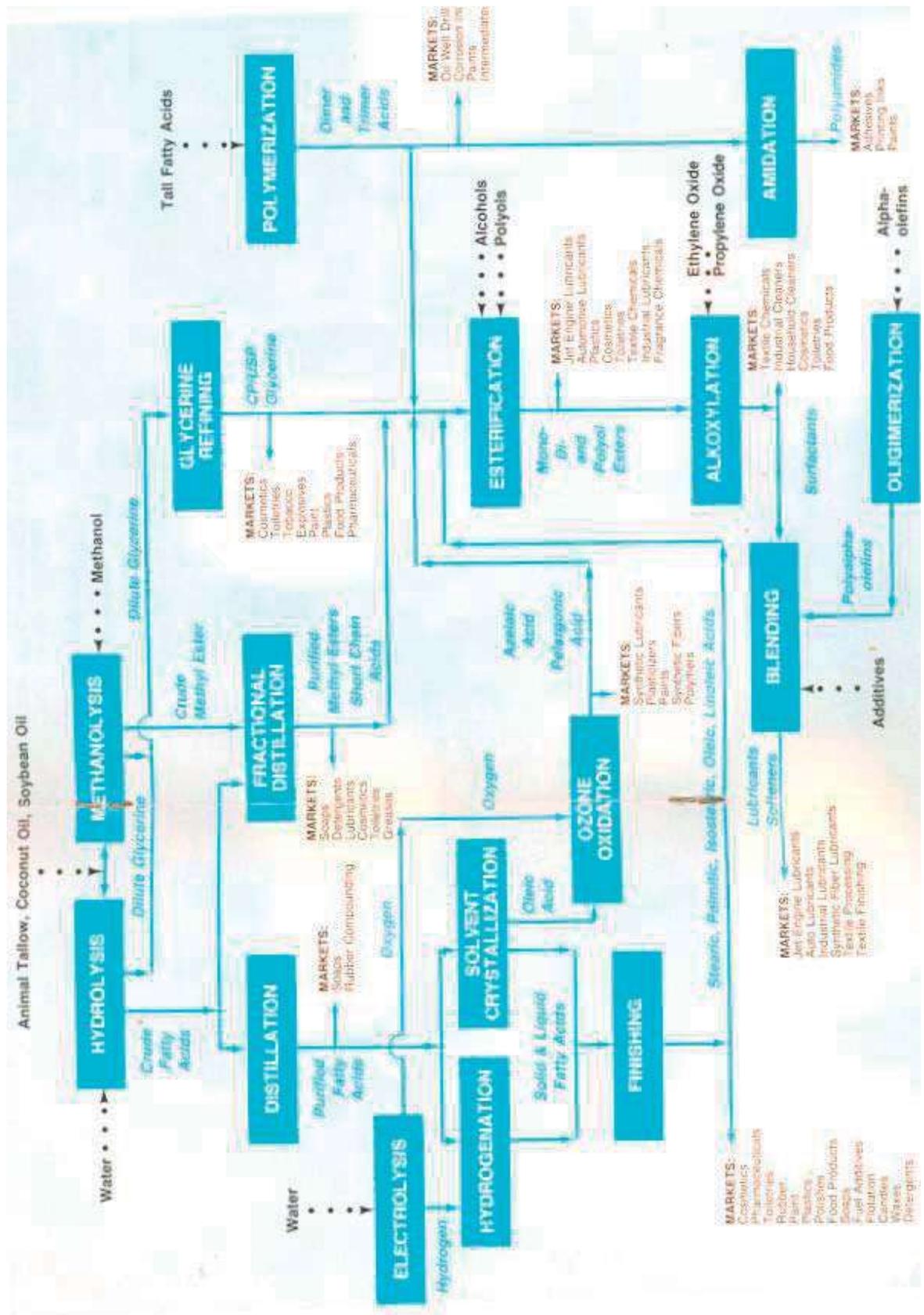


Figura 2.2 PRICIPALES EXPORTADORES DE ACEITES Y GRASAS

APENDICE III



APENDICE III

Tensioactivos

Los tensioactivos son sustancias cuyas moléculas están constituidas por dos partes bien diferenciadas. Una de ellas es de carácter hidrófilo, es decir, soluble en agua o sustancias polares, y la otra de carácter lipófilo, soluble en sustancias apolares. Los tensioactivos se caracterizan fundamentalmente por disminuir la tensión superficial e interfacial. Como consecuencia de ello, estas sustancias presentan las siguientes propiedades:

- a. Actúan como detergentes,
- b. Son espumantes,
- c. Tienen capacidad solubilizante,
- d. Son emulsionantes,
- e. Se comportan como humectantes,
- f. y actúan como dispersantes.

Los tensioactivos se pueden clasificar según la naturaleza de la cadena hidrofílica. Pueden ser:

- I. Aniónicos
- II. Catiónicos
- III. Anfóteros
- IV. No iónicos

Tipo No Iónico

Este tipo de sustancias son moléculas tensioactivas que no poseen carga eléctrica neta.

Una característica común en muchos de ellos es la etoxilación (o polietoxilación) Como consecuencia, muchos tensioactivos no iónicos podrían ser clasificados como éteres o alcoholes.

Este tipo de tensioactivos se divide en seis familias y éstas a su vez en varias subfamilias:

- A. Alcoholes
- B. Alcanolamidas
 1. Amidas derivadas de las alcanolaminas
 2. Amidas etoxiladas
- C. Óxidos de aminas
- D. Ésteres
 1. Ácidos carboxílicos etoxilados
 2. Glicéridos etoxilados
 3. Ésteres de glicol y derivados
 4. Monoglicéridos
 5. Poligliceril ésteres
 6. Ésteres y éteres de polialcoholes
 7. Ésteres del sorbitan/sorbitol
 8. Triésteres del ácido fosfórico
- E. Éteres
 1. Alcoholes etoxilados
 2. Derivados etoxilados de la lanolina
 3. Polisiloxanos etoxilados
 4. Éteres de PEG propoxilados

Familia Ésteres

La familia de los ésteres es muy variada y encuentra un amplio uso en cosmética. Los más importantes son ésteres de ácidos carboxílicos de cadena saturada formados por reacción con óxido de etileno, sorbitol, glicerina, etc...

Sufren hidrólisis en condiciones altamente ácidas o básicas, por lo que se recomienda su uso sólo a pH próximos a la neutralidad.

Hay que apuntar que los ésteres de ácidos carboxílicos con insaturaciones en su cadena sufren oxidación y esto puede afectar al color y al olor del producto.

Los ésteres se pueden dividir en ocho grupos:

1. Ácidos carboxílicos etoxilados
2. Glicéridos etoxilados
3. Ésteres del glicol y derivados
4. Monoglicéridos
5. Poligliceril ésteres
6. Ésteres y éteres de polialcoholes
7. Ésteres del sorbitan/sorbitol
8. Triésteres del ácido fosfórico

Subfamilia Monoglicéridos

Propiedades Físico-químicas

Los monoglicéridos son una subfamilia de tensioactivos muy usados. Pueden ser sólidos cerosos, sólidos duros o líquidos, todos ellos insolubles en agua. Su eficacia como emulsificantes w/o y o/w se debe en parte a la capacidad que poseen de disminuir la tensión superficial entre el agua y distintos lípidos a altas temperaturas. Además, los monoglicéridos se caracterizan por situarse sobre la superficie de la fase dispersa de las emulsiones formando una película superficial visco-elástica o bien formando cristales líquidos.

Se obtienen mediante la reacción de la glicerina con triglicéridos naturales, lo que se denomina transesterificación. También se pueden sintetizar a partir de metil alcanosatos tratados con glicerina. Por estas reacciones se obtiene una mezcla de alfa y beta monoglicéridos, así como de 1,2 y 1,3-diglicéridos.

Por otro lado, durante el almacenamiento del producto final también se pueden dar reacciones de conversión de beta a alfa-monoglicérido, así como la formación de más diglicéridos. Estas transformaciones pueden afectar las propiedades del producto.

Además, los grupos OH de la glicerina que no están esterificados se pueden hacer reaccionar con ácidos carboxílicos de bajo peso molecular (por ejemplo, ácido láctico o ácido cítrico). De este modo se obtienen tensioactivos con propiedades distintas a las de los monoglicéridos originales que son muy usados en emulsiones alimentarias.

El contenido en diglicéridos suele ser del 50% o algo superior. Un alto contenido de monoglicéridos en la mezcla le proporciona mejores propiedades emulgentes. Por ejemplo, las mezclas con un 90% de monoglicéridos son potentes emulsificantes agua en aceite.

Las mezclas auto-emulsificantes pueden contener jabón, ácidos carboxílicos etoxilados o cuaternarios para aumentar su eficacia como emulsificantes primarios.

Aplicaciones

Se suelen usar en combinación con otros emulsificantes más solubles en agua. La elección de estos emulsificantes primarios dependerá de la naturaleza de los ingredientes de la emulsión y del pH del producto.

Se usan ampliamente, tanto en sistemas catiónicos como aniónicos.

Tienen propiedades espesantes y opacificantes.

Estabilidad

No se pueden usar a pH extremos, debido a que sufren hidrólisis. Admiten bien pH ácidos de hasta 4 o 5, como por ejemplo en antitranspirantes, donde se usan en combinación con tensioactivos no iónicos o catiónicos. En medio básico, se pueden usar hasta pH de 9 o 10, como es el caso de los decolorantes capilares, en los cuales aparecen combinados con emulsificantes aniónicos o no iónicos.

Precauciones

Los monoglicéridos son seguros y se utilizan tanto en cosmética como en alimentación.

Subfamilia Ésteres y Éteres de Polialcoholes

Propiedades Físico-químicas

Los éteres y ésteres de polialcoholes son líquidos viscosos, obtenidos por acilación de azúcares. Dicha acilación puede dar lugar a mono- di- y tri-ésteres, dependiendo de la proporción en que se encuentren los reactivos.

Otro tipo de ésteres derivan de la mezcla 2:1 del alfa y beta-acetal de la metil glucosa.

La solubilidad en agua se puede controlar etoxilando la molécula.

Aplicaciones

Los ésteres se usan como emulsificantes y como acondicionadores de la piel.

Los alquil-éteres de glucosa son usados como tensioactivos en champús.

Estabilidad

Los enlaces éster de estas moléculas se hidrolizan a pH extremos.

En algunos compuestos existen también enlaces acetal, que son estables en las condiciones de uso de los cosméticos.

<http://www.abacovital.com/fichastecnicas/tensioactivos/noionicos/esteres/sorbitan.htm>

APENDICE IV

TABLA 4.1 Cambio en los puntos de fusión con la Interesterificación

| Fat | Melting point (°C) | |
|---|--------------------|-------|
| | Before | After |
| *Soyabean oil | - 7 | 5.5 |
| *Cottonseed oil | 10.5 | 34 |
| *Coconut oil | 26 | 27.9 |
| *Palm oil | 39.8 | 47 |
| *Cocoa butter | 34.4 | 52.2 |
| *Tallow | 46.4 | 44.6 |
| *Hyd. cotton oil:coconut oil (40:60) | 57.8 | 41.1 |
| *Hyd. palm oil:hyd. palm kernel oil (25:75) | 50 | 40.3 |
| **Soyabean oil:hyd. palm stearin (40:60) | 45 | 38.6 |

Sources: *Swern-Daniel (1964). ** Nor Lida *et al.* (2001).

<http://www.sjlipids.com/fattyacd.htm> propiedades físicas

APENDICE IV

TEANSESTERIFICACION

Equilibrio de Reacción

Las constantes de equilibrio, y así la conversión de equilibrio, pueden ser predichas a partir de los datos para la formación de los ésteres reactantes y los productos. Considerar la reacción de alcoholisis (1).



Las reacciones conduciendo a la formación de los dos ésteres a partir del ácido apropiado y el alcohol son mostrados en (2) y (3)



Las respectivas constantes de equilibrio de concentración son representadas como la Ecuación (4).

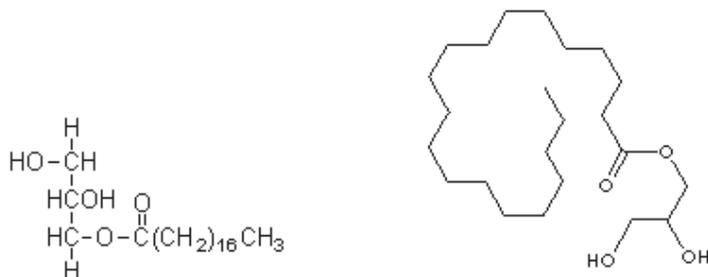
$$K_1 = \frac{[\text{RCOOR}''][\text{R}'\text{OH}]}{[\text{RCOOR}'][\text{R}''\text{OH}]}$$
$$K_2 = \frac{[\text{RCOOR}'][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{RCOOH}][\text{R}'\text{OH}]} \quad (4)$$
$$K_3 = \frac{[\text{RCOOR}''][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{RCOOH}][\text{R}''\text{OH}]}$$

a fin de que la constante de equilibrio para la reacción de alcoholisis pueda ser obtenida de la razón de las constantes de equilibrio (K_3/K_2) para las dos reacciones de esterificación. Si R'' es un alcohol con una constante de equilibrio de esterificación grande con relación a R' para el mismo ácido. RCOOH , será obtenido un valor grande para K_1 . La reacción será esencialmente irreversible.

APENDICE IV

Monostearato de Glicerilo (40%) Propiedades Físicas

Formula química



Nombre del Producto : Monostearato de Glicerilo (40%)

Sinónimos: Monostearato de Glicerilo; Monostearato de Glicerina; Monoglicerido Estearico; Alfa Monostearina; MEG; 1,2,3-Propanotriol 1-octadecanoil ester

Número de Registro CAS: [123-94-4; 11099-07-3; 31566-31-1]

Formula Molecular: C₂₁H₄₂O₄

Peso Molecular : 358.56

Epecificaciones:

| | |
|--|-------------------------|
| Apariencia | Escamas Blancas o Polvo |
| Color (Gardner) | 3.0 max. |
| Monoester, % | 40 min. |
| Valor de Iodo (g I ₂ /100g) | 3.0 max. |
| Punto de Fusión, °C | 55 - 60 |
| Valor Acido (mg KOH/g) | 2.0 max. |
| Valor de Saponificación (mg KOH/g) | 160 - 175 |
| Glicerina Libre, % | 1.0 max. |
| Arsénico (as As), ppm | 3 max. |

http://www.hudongha.com/products/GMS_123-94-4.htm

MONOESTERATO DE GLICERILO, es un aditivo ampliamente usado en la Industria Alimentaria, principalmente en la Industria láctea, o productos tales como aderezos, cárnicos, salsas, chocolates, pastas, postres, masa de panificación, helados, margarinas, mantecas, etc.

Función: evitan el endurecimiento de la miga del pan, mejoran la aereción y el volumen de los pasteles, retardan la pérdida de grasa en el chocolate, aumentan la cremosidad de los helados, reducen la salpicadura de las grasas para freír, mantienen estables las emulsiones de los productos cárnicos, mantienen la emulsión en los productos lácteos, etc.

APENDICE IV

ESTERES METÁLICOS (BIODIESEL) PROPIEDADES

La ASTM (American Society for Testing and Material Standard) describe al biodiésel como ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de lípidos renovables tales como aceites vegetales o grasas de animales, y que se emplean en motores de ignición de compresión. Sin embargo, los ésteres más utilizados, son los de metanol y etanol (obtenidos a partir de la transesterificación de cualquier tipo de aceites vegetales o grasas animales o de la esterificación de los ácidos grasos) debido a su bajo coste y sus ventajas químicas y físicas.

Tabla 1. Propiedades del biodiésel

| <i>Propiedad</i> | <i>Unidad</i> | <i>Límites</i> | | <i>Método de ensayo</i> |
|---|--------------------|-------------------|---------------|----------------------------------|
| | | <i>Mínimo</i> | <i>Máximo</i> | |
| Contenido en éster ^a | % (m/m) | 96,5 ^b | | EN 14103 |
| Densidad a 15°C ^c | kg/m ³ | 860 | 900 | EN ISO 3675 EN ISO 12185 |
| Viscosidad a 40°C ^d | mm ² /g | 3,50 | 5,00 | EN ISO 3104 |
| Punto de inflamación | °C | 120 | - | prEN ISO 3679 ^e |
| Contenido de azufre | mg/kg | - | 10,0 | prEN ISO 20846 prEN ISO 20884 |
| Residuo de carbón (en 10% de residuo destilado) ^f | % (m/m) | - | 0,30 | EN ISO 10370 |
| Índice de cetano ^g | | 51,0 | | EN ISO 5165 |
| Contenido de cenizas sulfatadas | % (m/m) | - | 0,02 | ISO 3987 |
| Contenido en agua | mg/kg | - | 500 | EN ISO 12937 |
| Contaminación total ^h | mg/kg | - | 24 | EN 12662 |
| Corrosión de la tira de cobre (3h a 50°C) | Clasificación | | Clase 1 | EN ISO 2160 |
| Estabilidad a la oxidación 110°C | Horas | 6,0 | - | EN 14112 |
| Índice de ácido | mg KOH/g | | 0,50 | EN 14104 |
| Índice de yodo | g de yodo/100g | | 120 | EN 14111 |
| Éster de metilo de ácido linoléico | % (m/m) | | 12,0 | EN 14103 |
| Ésteres de metilo poli-insaturados ⁱ (> = a 4 dobles enlaces) | % (m/m) | | 1 | |
| Contenido de metanol | % (m/m) | | 0,20 | EN 14110 |
| Contenido en monoglicéridos | % (m/m) | | 0,80 | EN 14105 |
| Contenido en diglicéridos | % (m/m) | | 0,20 | EN 14105 |
| Contenido en triglicéridos ^j | % (m/m) | | 0,20 | EN 14105 |
| Glicerol libre ^j | % (m/m) | | 0,02 | EN 14105 EN 14106 |
| Glicerol total | % (m/m) | | 0,25 | EN 14105 |
| Metales del grupo I (Na+K) ^k | mg/kg | | 5,0 | EN 14108 EN 14109 |
| Metales del grupo II (Ca+Mg) ^l | mg/kg | | 5,0 | prEN 14538 |
| Contenido de fósforo | mg/kg | | 10,0 | EN 14107 |

APENDICE V

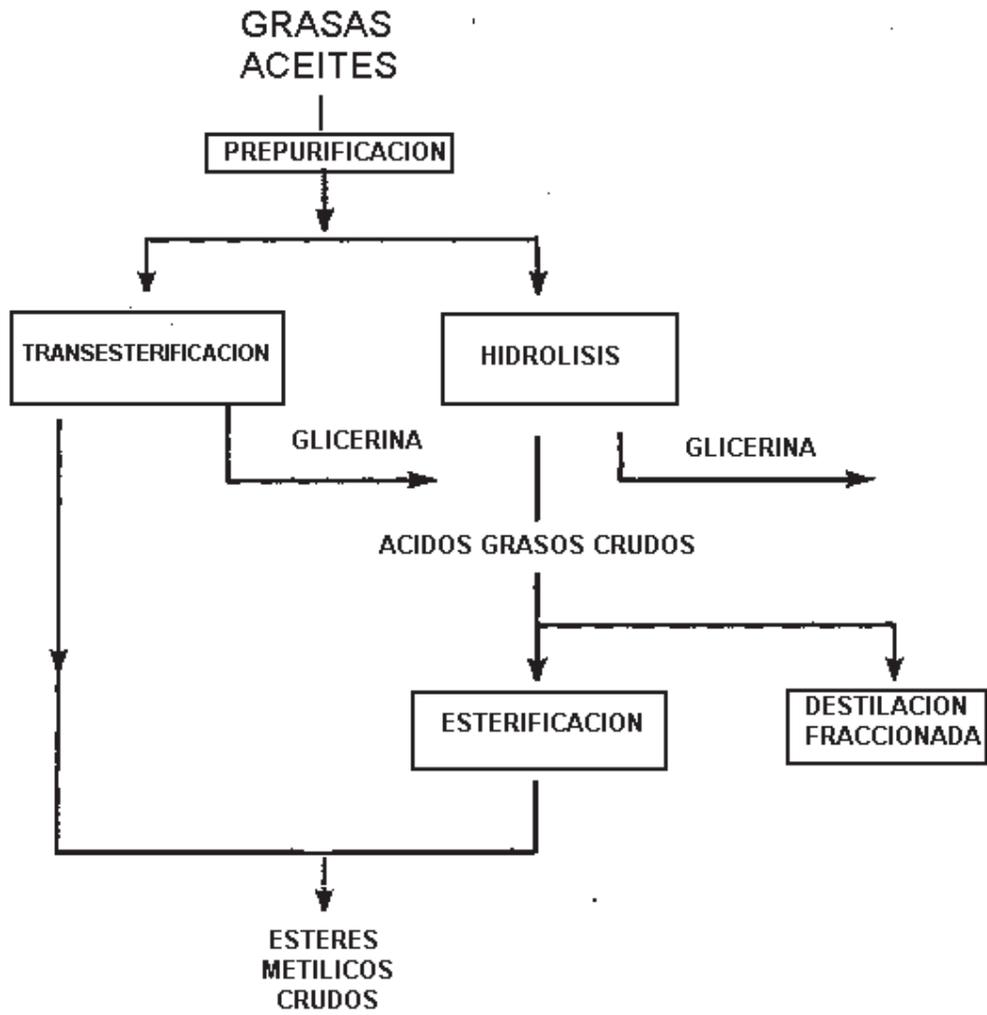


Diagrama de Flujo 5.1 Procesos para la Obtención de Ésteres Metílicos

APENDICE V

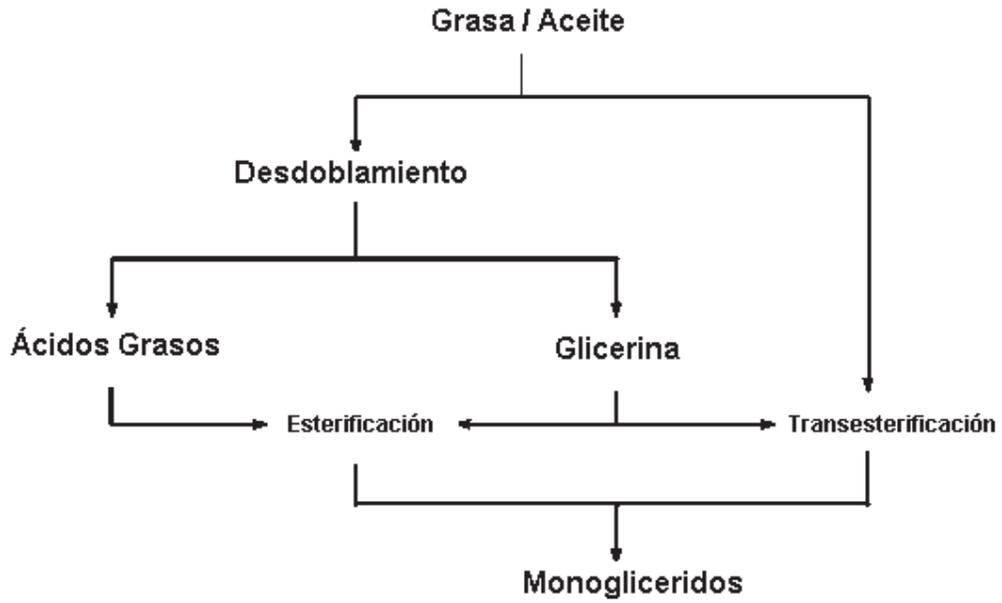


Diagrama de Flujo 5.2a Rutas para la Obtención de Monoglicéridos

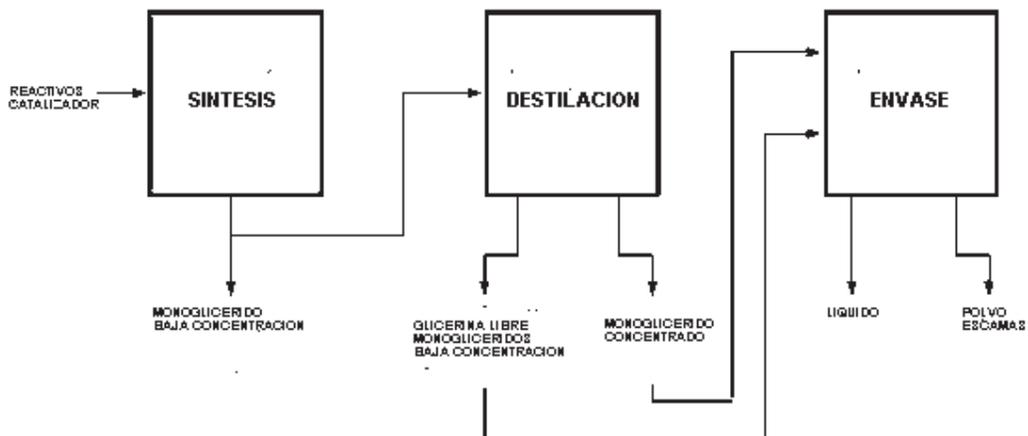
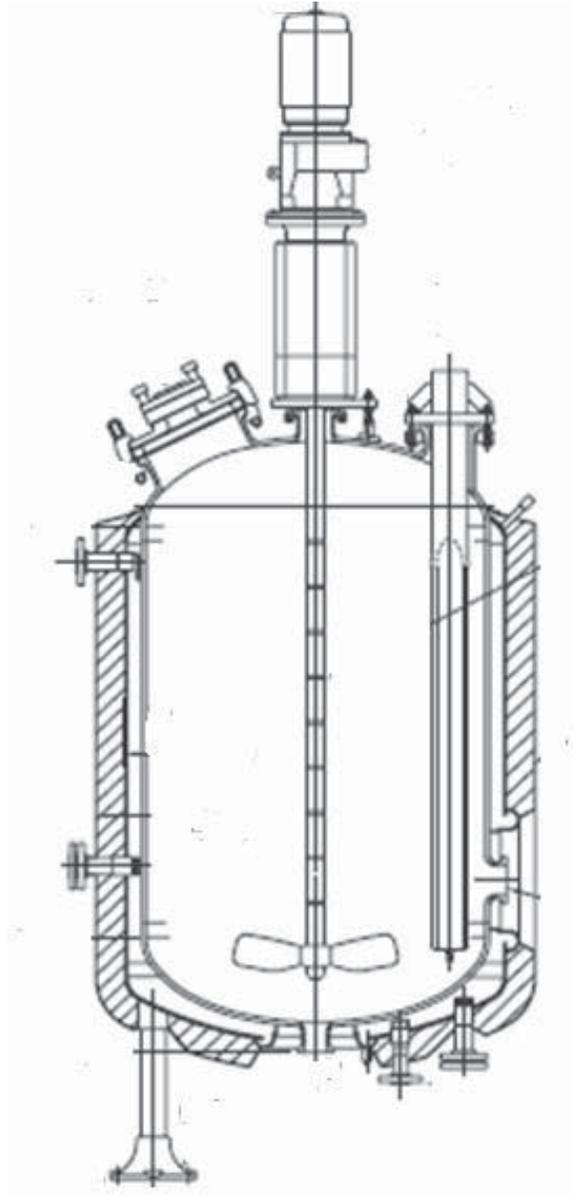


Diagrama de Flujo 5.2 b Obtención y Purificación de Monoglicéridos

APENDICE VI



Esquema 6.1 REACTOR DE MEZCLA COMPLETA

APENDICE VII

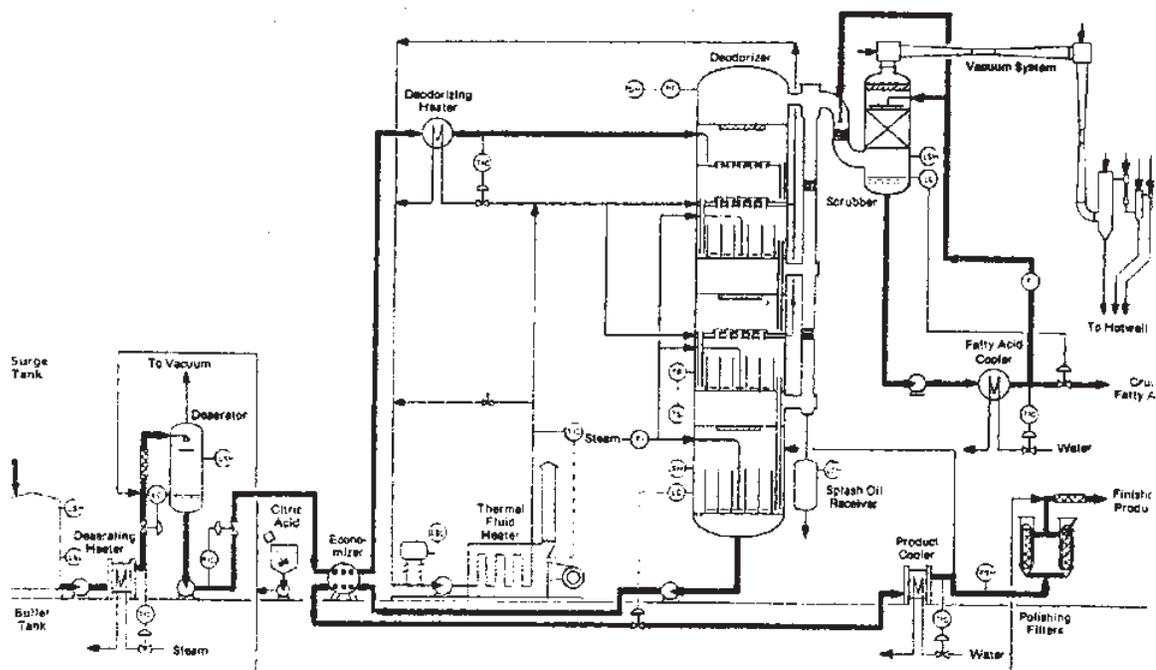


Diagrama de Flujo 7.1 Proceso de Refinación.

- Los triglicéridos de ácidos grasos de cadena larga tienen presiones de vapor muy bajas y sólo pueden ser destilados molecularmente.
- Los ácidos grasos son más volátiles y pueden destilarse a una presión absoluta reducida (base de proceso de deodorización).
- La presión de vapor de ácidos grasos sigue la ecuación:

$$\log.p = \frac{-8358.9}{T} + 70.1442 - 19.20 \log T$$

APENDICE VIII

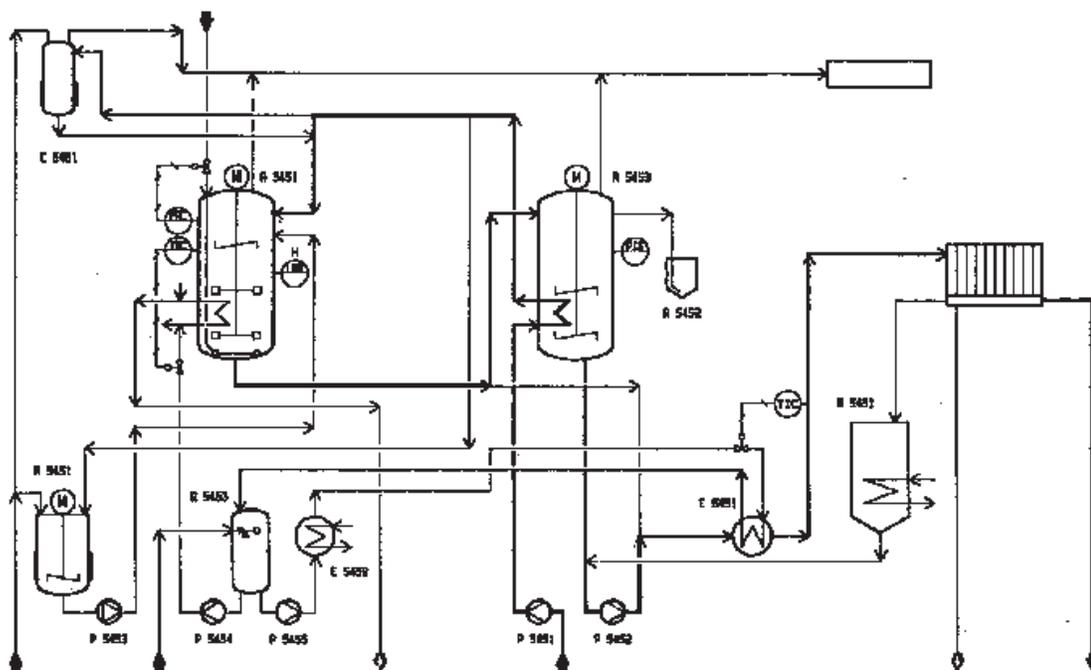


Figura 8.3 Hidrogenación con Recuperación Parcial de Calor

APENDICE VIII

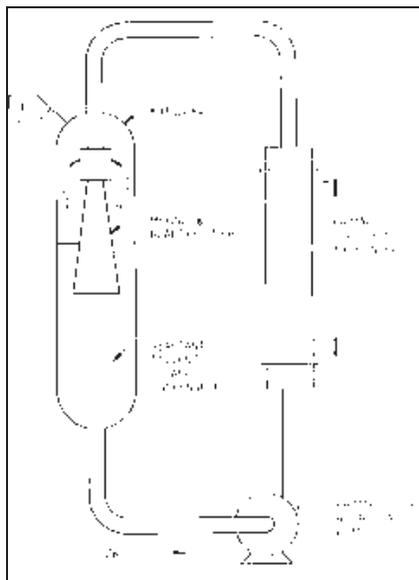


Figura 8.3 Reactor de Hidrogenación con Recirculación Forzada

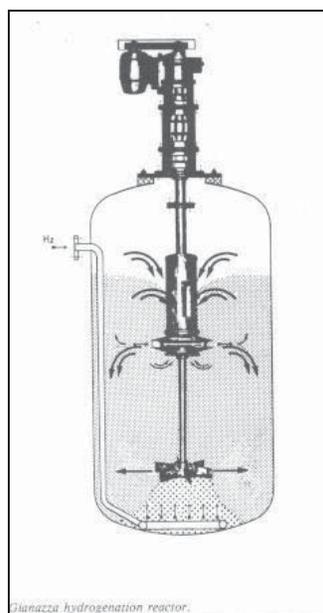
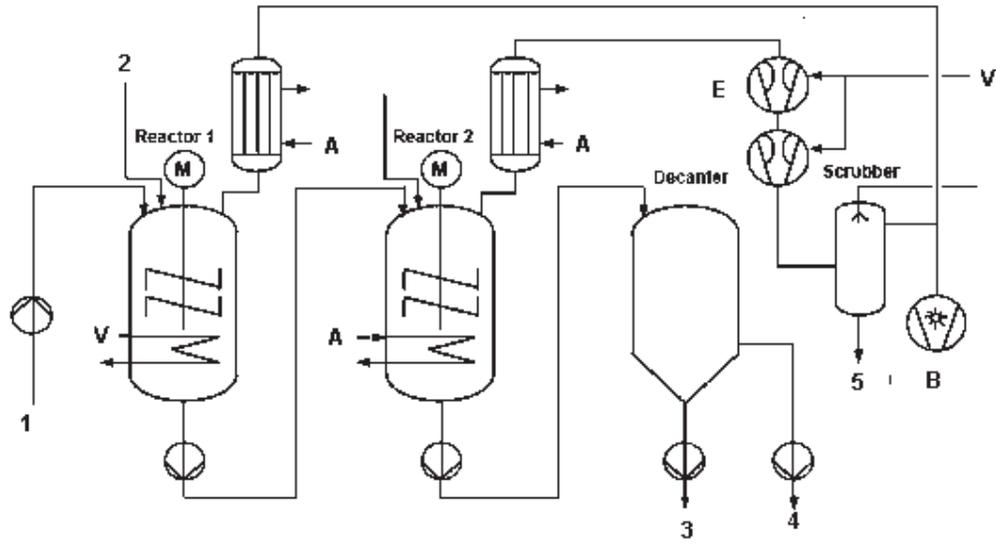


Figura 8.4 Reactor de Hidrogenación con Recirculación Interna

APENDICE IX



1) Reactivos 2) Catalizador 3) Glicerina Decantada 4) Mezcla de Gliceridos 5) Hotwell
 V) Vapor , A) Agua de Enfriamiento, E) Eyectores , B) Bomba de Anillo Líquido

Diagrama de Flujo 9.2 Obtención de Monoestearato de Glicerilo

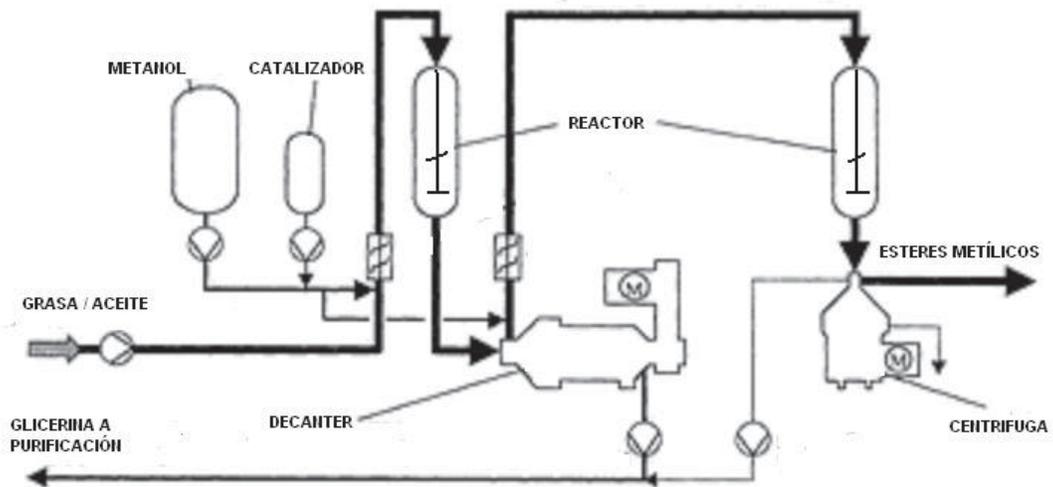
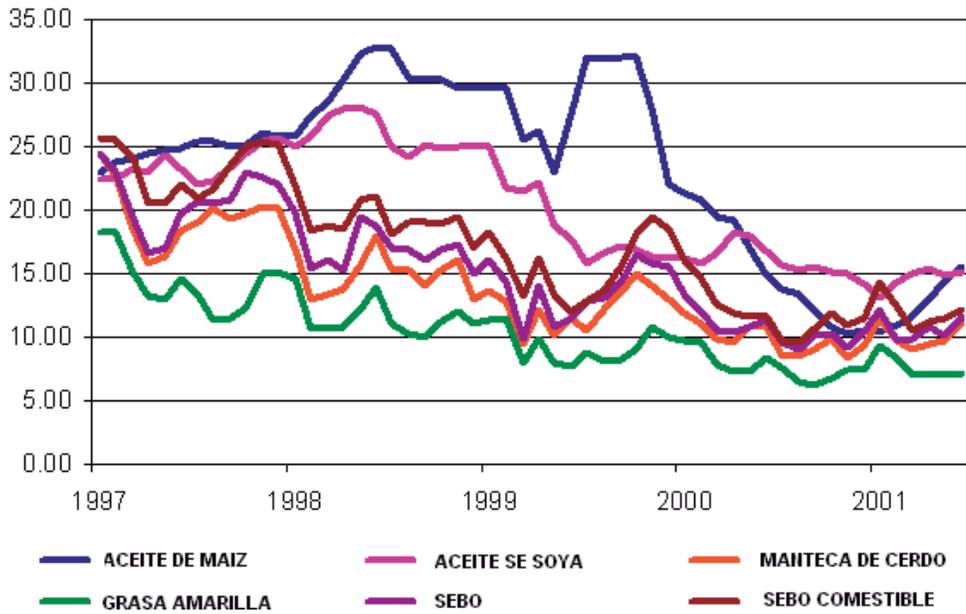


Diagrama de Flujo 9.3 Obtención de Esteres Metílicos

APENDICE X



NOTA: Los precios están en centavos USD / libra

Figura 10.1 Precios de Grasas y Aceites

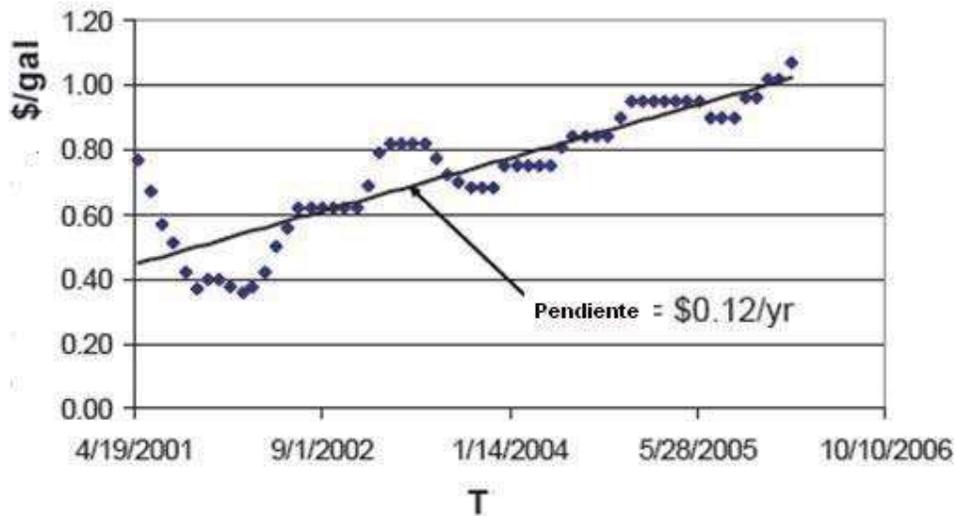


Figura 10.1 Precios de Metanol en USD / Gal.

Glosario

- **Ácidos grasos:** Son un grupo de compuestos químicos caracterizados por poseer una cadena hecha de carbono e hidrógeno y que poseen un grupo de ácido carboxílico (COOH) en un extremo de la molécula. Se diferencian entre ellos por el número de átomos de carbono y el número y posición de los enlaces dobles en la cadena. Cuando no se encuentran unidos a otros compuestos se denominan ácidos grasos libres.

- **Acidolisis:** reacción entre un triglicérido y un ácido graso en presencia de un catalizador.

- **Alcoholisis:** reacción entre un triglicérido y un alcohol en presencia de un catalizador.

- **Catalizadores:** Los catalizadores son elementos que intervienen en una reacción química sin que ellos sean alterados.

- **Enzimas:** Es una proteína con sitio activo por lo cual es capaz de catalizar reacciones específicas.

- **Ester:** El producto de la reacción entre un ácido orgánico y un alcohol.

- **Destilación:** El proceso de destilación de ácidos grasos se realiza en equipos que trabajan al alto vacío (entre 10 y 5 mm Hg de presión absoluta) y a temperaturas superiores a los 220° C

- **Destilación Molecular:** Operación utilizada para obtener productos con alta pureza; que son termosensibles, y tienen viscosidades altas y/o puntos de fusión o ebullición elevados. Se efectúa normalmente a condiciones de 1 mm Hg de presión absoluta.

- **Diglicéridos:** Un compuesto que tiene una molécula de glicerol unida a dos ácidos grasos.

- **Glicéridos:** Son compuestos que tienen uno o más ácidos grasos unidos al glicerol.

- **Intercambio éster-éster:** reacción entre un triglicérido y otro éster en presencia de un catalizador enzimático.

Interesterificación: término general que describe la reacción entre un éster (triglicérido) y un ácido graso, un alcohol u otro éster (acidolisis, alcoholisis, intercambio éster-éster)

-- **Índice de Acidez o número ácido:** es el más importante, el primero a tener en cuenta, se define como los mg. De KOH que se necesitan para neutralizar los ácidos grasos libres contenidos en 1 gr. de grasa o aceite.

% acidez libre o de ácidos libres. Gramos de ácidos grasos libres expresados como ácido oleico que están en 100 gr. De grasa o aceite. Se hace a través de una titulación ácido- base con un solvente donde sea soluble la grasa, se titula los ácidos libres con una base valorada y con FN como indicador (pH viraje 8.3) si es aceite claro, la base generalmente usada es KOH.

- **Índice de saponificación:** son los mg de KOH necesario para saponificar 1 gramo de grasa o aceite. Es la hidrólisis total de los triglicéridos dando como resultado, la glicerina por un lado y las sales de los ácidos grasos con el metal de base (jabones) por el otro. Se trabaja a ebullición, los metales son Na o K (solubles) nos da una idea del peso molecular medio de una grasa o aceite.

- **Índice de yodo:** son los gramos de yodo que se fijan a absorben en los dobles enlaces de los ácidos grasos insaturados por 100 gramos de lípido en condiciones estandarizadas. Se mide las insaturaciones por la proporción del yodo fijado, es un análisis cuantitativo, (reactivo de wijss CL21) Este índice mide el grado de insaturaciones de un lípido y permite diferenciar entre sí.

- *Índice de peróxido*: expresa la cantidad de peróxidos contenidos en 1 Kg. de grasa o aceite expresada como miliequivalente de Oxígeno, Evalúa el estado de oxidación de un lípido, cuando no le conozco la historia previa. Me da idea de la estabilidad y del grado de evolución hacia la rancidez.

- *Índice de reichert- Meissl* son los ml de solución de NaOH 0.1 N necesarios para neutralizar los ácidos grasos volátiles solubles en agua a 15°C butírico 4 capríico 6 provenientes de 5 grs de materia grasa en condiciones normalizadas.

- *Índice de Polenske*. Son los ml de solución de NaOH 0.1 N necesarios para neutralizar los ácidos grasos volátiles insolubles en agua a 15°C caprílico 8 capríico 10 laurico 12 mirístico 14, solubles en alcohol etanol, provenientes de 5 grs. de materia grasa en condiciones normalizadas

-IUPAC Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry*).

-Miscela: Es la mezcla de solvente y aceite que ocurre durante la extracción por solvente del aceite que se encuentra en las semillas oleaginosas.

-Monoglicérido: Es un compuesto que tiene una molécula de glicerol unido a un ácido graso.

-Monoinsaturado: Es un ácido graso que tiene un doble enlace (C=C) en la cadena de carbón. Un ejemplo de ello es el ácido oléico.

-Poliinsaturados: Es un ácido graso que tiene más de un enlace doble (C=C) en la cadena de carbono. Un ejemplo es el ácido linoléico.

-Transesterificación: término usado a menudo para describir un intercambio éster-éster.

- Lípidos estructurados: grasas y aceites artificiales conteniendo en su estructura ácidos grasos de cadenas largas (esenciales) y ácidos grasos de cadenas medianas y cortas.

- Lipasas: Enzimas capaces de catalizar reacciones de hidrólisis y de síntesis de lípidos.

- Triglicérido: Ester del glicerol, con tres moléculas de ácido graso. Componente principal de las grasas.

- Lípidos: compuestos derivados de los ácidos grasos, cuya característica principal es ser insolubles en agua y solubles en compuestos orgánicos.

- Randomización: Proceso para intercambiar moléculas de ácidos grasos al azar en una mezcla de triglicéridos; llamado comúnmente "Interesterificación".

-Surfactante: Es un compuesto químico que disminuye la tensión superficial entre dos fases diferentes tales como son el aceite y el agua.

-Triglicérido: Son tres ácidos grasos unidos a una molécula de glicerol. Si los tres ácidos grasos son iguales, se trata de un triglicérido simple, si son diferentes entre ellos se trata de un triglicérido compuesto. Los triglicéridos compuestos son los componentes más comunes de grasas y aceites.

BIBLIOGRAFIA

QUÍMICA ORGÁNICA

Robert Thornton Morrison, Robert Neilson Boyd
FONDO EDUCATIVO INTERAMERICANO. 1976

CHEMICAL PROCES INDUSTRIES

R, Norris Shreve, Joseph A. Brink, Jr.
Mc GRAW-HILL, 1977 Fourth Edition.

BAILEY'S INDUSTRIAL OIL AND FAT PRODUCTS

D. Swern
JHON WILEY & SONS, INC. New York , 2005 Sixth Edition.

FATTY ACIDS AND DERIVATIVES FROM COCONUT OIL

Gregorio C. Gervasio
Tesis

FATS AND OILS PROCESSING

Wurster & Sanger
CROWN IRON WORKS COMPANY Publications.

FATTY ACIDS DERIVATIVES

JAACS ,vol.61 February 1984 pag. 259-267

TECHNICAL USES OF FATTY ACID ESTERS

A. Meffert
JAACS,vol.61 February 1984 pag 255-258

FATTY ACID FRACTIONATION BY COLUMN DISTILLATION

Hermann Stage
JAACS,vol.61 February 1984 pag 204-214.

FATTY ACIDS DERIVATIVES: Important Surfactants for Household and Industrial Purposes

H. Maag
JAACS,vol.61 February 1984 pag 259-267

MANUFACTURE OF FATTY ALCOHOLS Based on Natural Fats and Oils.

Udo R Kreutzer.
JAACS,vol.61 February 1984 pag 343-348.

PRODUCTION OF FATTY ALCOHOLS FROM FATTY ACIDS

Theodor Voeste & Henning Buchold
JAACS,vol.61 February 1984 pag 350-352

INDUSTRIAL PRODUCTION OF FATTY AMINES AND THEIR DERIVATIVES.

S. Billenstein and G. Blaschke.
JAACS,vol.61 February 1984 pag 353-357

EMERY PROCESSES AND FACILITIES

By Emery Uncommon Chemicals.

FATTY ACIDS TECHNOLOGY Basic Information & Engineering Data

By Fratelli Gianazza Legnano spa 78/84

MANUFACTURE OF FATTY ACIDS AND GLYCERINE Based on Vegetable Oils

By Pan Century Oleochemicals Malaysia 1993.

PRODUCTION OF HIGH CONCENTRED MONOGLYCERIDE

Willi Fisher

Symposium Magdeburg/ Germany, October 1998

PREPARATION AND PROPERTIES of Methyl Esters of Beef Tallow

Da Nian Zheng and Milford A. Hanna.

THE CHANGING WORLD OF OLEOCHEMICALS

Wolfgang Rupilius and Salmiah Ahmad.

Contribution to the Study of Heterogeneous Catalytic Reactions in SCFs: Hydrogenation of Sunflower Oil in Pd Catalysts at Single-Phase Conditions.

Eliana Ramirez Rangel.

Tesis doctoral 2005

UNIVERSIDAD POLITECNICA DE CATALUÑA, ESPAÑA.

OIL SEEDS: WORLD MARKETS AND TRADE

By United States Department of Agriculture .November 2007

SYNTHESIS OF GLYCEROL MONOSTERATE WITH HIGH PURITY

Che Chul Yu, Youn-Sik LEE, Byung Soo Cheon and Sang Hee Lee

Bull Korean Chem. Soc 2003 vol.24, No. 8.

EXPERIENCES WITH REFINING PROCESSES

Ernst W. Münch

October 2003

EDIBLE FATS AND OILS IN THE NEW ZEALAND FOOD INDUSTRY

Dr I. Eyres, G. Webster and Heather Wansbrough..

BIODIESEL FROM TALLOW

Barry Judd

November 2002

BIOMASA Y BIOCMBUSTIBLES

Ignacio Ballesteros

INFORMACION GENERAL

<http://www.scientificpsychic.com/fitness/fattyacids1.html>. Fatty Acids

<http://www.answers.com/topic/fatty-acid?cat=health>. Fatty Acids Definition

http://media.wiley.com/product_data/excerpt/68/04713854/0471385468.pdf Fatty Acids & Derivatives

<http://www.crowniron.com/information/index.cfm> Oleochemicals Processes.

http://www.biodiesel.org/resources/reportsdatabase/reports/gen/19960101_gen-224.pdf Tallow Methyl Esters

<http://www.soci.org/SCI/publications/2001/pdf/pb82.pdf> Interesterification: Process Conditions

<http://class.fst.ohio-state.edu/fst821/Lect/Inter.pdf> Interesterification.

<http://www.muezhest.com> procesos oleoquimicos

<http://www.colegiomayor.fundacionsepi.es/actividades/culturales/biocarburantes.pdf> BIODIESEL PROCESOS

<http://www.greenhillsenergy.com/plant.asp> HYDRO ESTERIFICATION

<http://www.almaden.ibm.com/st/chemistry/ps/catalysts/Green/> Green Chemistry

<http://www.nzic.org.nz/ChemProcesses/food/6G.pdf> procesos N.Z

http://www.researchandmarkets.com/reports/364492/world_fatty_esters_markets.htm fatty ester market

http://www.fairtradebiodiesel.nl/biodiesel_production.html

http://www.webpages.uidaho.edu/~bhe/pdfs/RD_1.pdf Reactive Distillation

<http://www.muezhestindia.com/> Oleochemicals Processes

<http://www.oregon.gov/ENERGY/RENEW/Biomass/Cost.shtml>

http://www.zoetecnocampo.com/Documentos/biodie_lar/biodie_lar.htm Biodiesel

http://www.biodieselgear.com/documentation/Transesterification_of_Vegetable_Oils.pdf Transesterification of Vegetable Oils: a Review

http://www.asiantradelinkindia.com/chemicals_healthcare_pharmaceuticals_cosmetic_chemicals.htm

PATENTES

<http://www.freepatentsonline.com/5089404.htm>

<http://www.freepatentsonline.com/20050020843.html>

<http://www.freepatentsonline.com/6933398.html>

<http://www.freepatentsonline.com/6933398.html>

<http://www.freepatentsonline.com/4966876.html>

<http://www.freepatentsonline.com/5133902.html>

<http://www.freepatentsonline.com/6127561.html> meg via fame

<http://www.freepatentsonline.com/4255589.html> ac. dicarbixilicos con polioles

http://www.fairtradebiodiesel.nl/biodiesel_production.html

<http://www.freepatentsonline.com/20030032826.html>

<http://www.wipo.int/pctdb/en/wo.jsp?IA=US2003011299&DISPLAY=CLAIMS>

<http://www.wipo.int/pctdb/en/wo.jsp?wo=2007058485&IA=WO2007058485&DISPLAY=DESC> supercritical
biodiesel