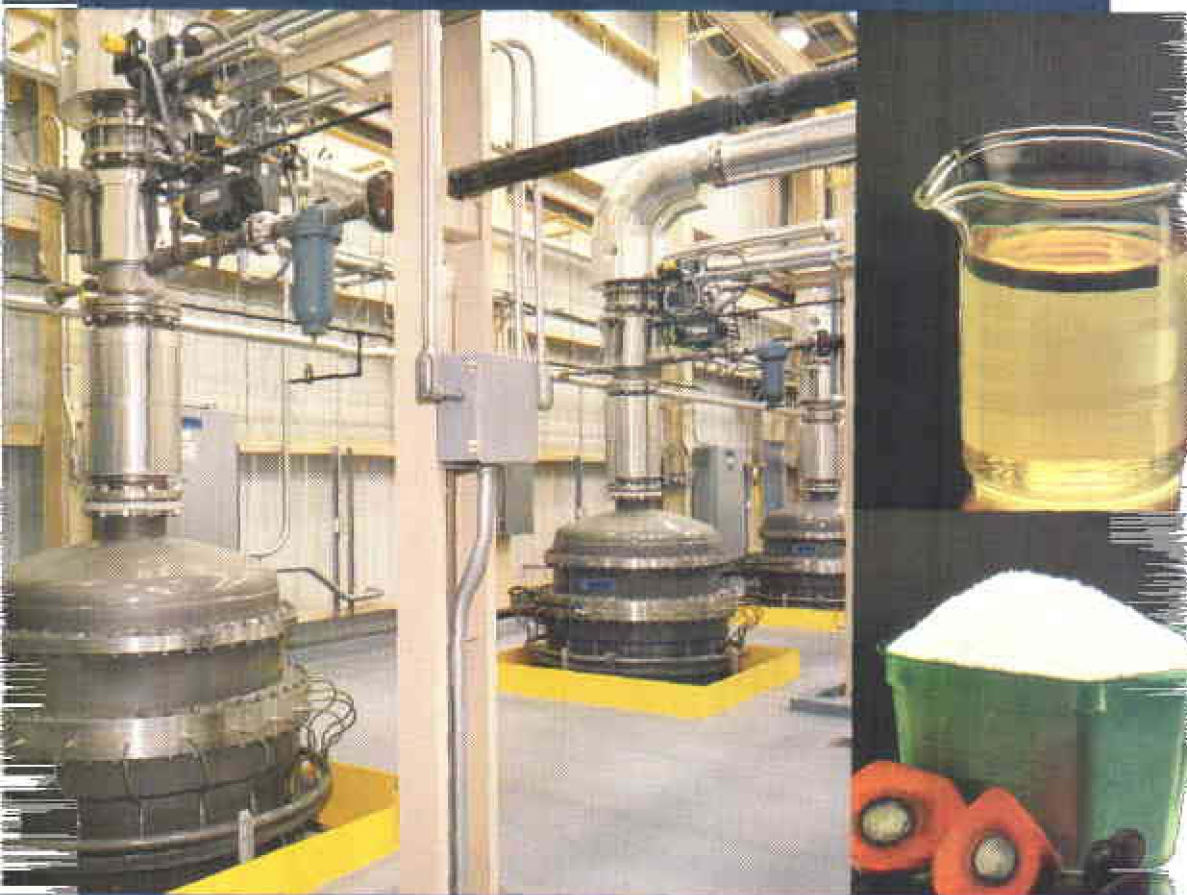


Boletín
Técnico
No. 26

Metil éster sulfonado: una generación nueva de surfactantes

Análisis de prefactibilidad técnico económica para la producción
de metil ésteres sulfonados (α -MES) en Colombia



Sandra Milena Rincón Miranda
Daniel Mauricio Martínez Cárdenas
Jesús Alberto García Núñez

Boletín Técnico No. 26

**Metil éster sulfonado:
una generación nueva de surfactantes**
Análisis de prefactibilidad técnico económica para la
producción de metil ésteres sulfonados (α -MES)
en Colombia

Sandra Milena Rincón Miranda
Daniel Mauricio Martínez Cárdenas
Jesús Alberto García Núñez

Centro de Investigación en Palma de Aceite (Cenipalma)
Bogotá, noviembre de 2010

BOLETÍN TÉCNICO No. 26

Metil éster sulfonado: una generación nueva de surfactantes

Publicación del Centro de Investigación en Palma de Aceite (Cenipalma)

Cofinanciado por Fedepalma – Fondo de Fomento Palmero

Textos

Sandra Milena Rincón Miranda – Investigador Asociado. Líder del Área de Usos Alternativos

Daniel Mauricio Martínez Cárdenas – Auxiliar de Investigación

Jesús Alberto García Núñez – Coordinador Programa Procesamiento de Cenipalma

Coordinador editorial

Patricia Bozzi Angel

Diseño y diagramación

Carlos Sandoval – Pigmalión

Fotografía portada

Chemithon Corporation

Hoguín, J. (2008) Colección fotográfica de Fedepalma

Impresión

Impresores Molher Ltda.

Cenipalma

Calle 20 A No. 43 A-50, piso 4.

PBX: (57-1) 2086300 Fax: (57-1) 3681152

www.cenipalma.org

Bogotá D. C. Colombia

Noviembre de 2010

ISBN: 978-958-8360-22-5

Presentación

El presente Boletín Técnico forma parte del proyecto de Oleoquímica de Cenipalma, que tuvo su origen en el ejercicio de visión y estrategias de la palmicultura colombiana realizado por Fedepalma en 1999, en el cual se plasmó que la diversificación de los productos derivados de la palma de aceite para la conquista de mercados objetivo, regionales e internacionales, debería ser contemplada en la estrategia básica colectiva del sector (Fedepalma 2006).

En 2001, el Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural aprobó la puesta en marcha de un estudio prospectivo sobre la oleoquímica de los aceites de palma y de palmiste en Colombia (Cenipalma-Fedepalma, 2003). Con él se dio a conocer el mercado potencial que existe para los productos de la oleoquímica (básicos y derivados), se identificaron los principales productos que se comercializan en Colombia, y se definieron las posibilidades de mercado en países como Estados Unidos, México, Brasil, Chile, Argentina y los pertenecientes a la Comunidad Andina de Naciones. Además, se realizó un estudio prospectivo para mostrar los diferentes escenarios en los que puede encontrarse el desarrollo de la oleoquímica del aceite de palma en 2010.

Los resultados de ese estudio permitieron establecer que la investigación en oleoquímica en Colombia no se encuentra en un estado incipiente, pero tampoco se trata de una actividad plenamente consolidada, debido a que lo logrado hasta el momento ha sido producto de esfuerzos dispersos y no de un propósito nacional unificado.

Con el fin de promover proyectos de investigación en el área, así como de implementar una estrategia de articulación entre los sectores industrial, académico y palmicultor para la búsqueda de nuevos usos de los aceites de palma y de palmiste, y para facilitar la construcción del escenario de la oleoquímica de cara al 2010 llamado "El camino de la palma", se realizaron talleres regionales para la integración de sectores, en los que hubo consenso sobre los determinantes que resultan el biodiésel y los detergentes para las políticas de desarrollo de la industria oleoquímica.

En consecuencia, en 2005 el sector palmero inició los estudios conducentes a determinar la factibilidad técnica sobre el uso del aceite de palma como materia prima para la producción interna de biodiésel. Hoy día este combustible demanda alrededor de 150.000 toneladas, la cual tiende a crecer al 2,6% anual hasta 2020. Fruto de la implementación del programa de biodiésel, en 2010 Colombia se convertirá en el primer país del mundo con un programa nacional de mezclas de diésel-biodiésel de palma, éste último al 10%.

Dadas las circunstancias descritas, Cenipalma cree que por el desarrollo de las industrias palmera y de la oleoquímica, referida al biodiésel, en la actualidad están armados en Colombia los cimientos necesarios para empezar a producir detergentes a base de surfactantes derivados de los metil ésteres de aceite de palma: metil ésteres sulfonados (MES). Este es justamente el tema del presente boletín, cuyo propósito es ofrecer una visión somera del proceso técnico y mostrar la rentabilidad de sulfonar el metil éster de palma de aceite en el país.

JOSÉ IGNACIO SANZ SCOVINO

Director Ejecutivo

Contenido

| | |
|---|----|
| Introducción | 9 |
| Primera parte. Evaluación de prefactibilidad técnico-económica | 15 |
| Materias primas | 17 |
| Descripción del proceso base de producción de metil ésteres | 17 |
| Transesterificación del aceite de palma | 17 |
| Descripción del proceso base de producción de metil ésteres sulfonados | 22 |
| Secado del aire | 22 |
| Generación de SO_3 | 22 |
| Sulfonación y digestión | 25 |
| Blanqueamiento y Neutralización | 26 |
| Secado de los MES | 27 |
| Recuperación del metanol | 27 |
| Purificación de gases efluentes | 27 |
| Descripción física del sistema de sulfonación | 28 |
| Balances de materia | 32 |
| Balance de efluentes y contaminantes | 34 |
| Análisis económico del proceso base de producción de metil ésteres sulfonados | 38 |
| Ubicación y capacidad de producción | 38 |
| Parámetros de análisis usados para el análisis económico | 40 |
| Características económicas del proceso de producción de metil ésteres | 43 |
| Características económicas del proceso de sulfonación de los metil ésteres | 44 |
| Segunda parte. Descripción del proceso de producción de MES | 47 |
| Acondicionamiento o refinación de los metil ésteres | 49 |
| Destilación o fraccionamiento | 49 |
| Cristalización | 50 |
| Hidrogenación | 51 |
| Proceso de sulfonación de los metil ésteres | 52 |
| Agentes de sulfonación | 52 |
| Concentración del agente de sulfonación | 53 |
| Temperatura de reacción | 53 |
| Catalizadores y coadyuvantes | 53 |
| Procedimientos para la sulfonación de compuestos orgánicos | 54 |
| Tratamiento directo con anhídrido sulfuroso | 54 |
| Sulfonación con óleum | 54 |
| Tratamiento con trióxido de azufre (SO_3) | 54 |

| | |
|--|----|
| Tecnologías disponibles para la sulfonación | 55 |
| Procesos discontinuos | 55 |
| Procesos continuos | 55 |
| Etapas de purificación del metil éster sulfonado | 60 |
| Blanqueamiento | 60 |
| Neutralización | 61 |
| Secado | 62 |
| Conclusiones | 63 |
| Agradecimientos | 64 |
| Bibliografía | 65 |

Índice de figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1. Diagrama del proceso de producción de metil ésteres | 19 |
| Figura 2. Diagrama del proceso de producción de metil ésteres sulfonados | 23 |
| Figura 3. Perfil de temperaturas y viscosidad a lo alto del reactor de sulfonación | 26 |
| Figura 4. Diagrama general del sistema de sulfonación | 28 |
| Figura 5. Diagrama del sistema de deshumidificación del aire | 29 |
| Figura 6. Diagrama del sistema de producción de gas sulfonante con SO_3 | 29 |
| Figura 7. Diagrama del sistema de sulfonación de los metil ésteres | 30 |
| Figura 8. Diagrama del sistema de purificación de los gases efluentes | 30 |
| Figura 9. Diagrama del sistema de digestión, blanqueamiento, neutralización y secado de los MES | 31 |
| Figura 10. Relación de costos de un sistema de sulfonación | 37 |
| Figura 11. Resultados del análisis de sensibilidad de precio del metil éster con respecto al costo de las materias primas | 43 |
| Figura 12. Ventas y costos de operación del proceso por año | 45 |
| Figura 13. Flujo de caja del proceso de sulfonación de los metil ésteres | 45 |

Índice de tablas

| | |
|---|----|
| Tabla 1. Organizaciones oferentes de tecnología para la sulfonación de metil ésteres | 12 |
| Tabla 2. Distribución de triglicéridos y otros componentes para el aceite de palma colombiano | 18 |
| Tabla 3. Composición de la corriente resultante de metil ésteres obtenidos de aceite de palma colombiano empleando el proceso base descrito | 21 |
| Tabla 4. Descripción de equipos y condiciones del proceso de producción de metil ésteres a partir de aceite de palma | 21 |
| Tabla 5. Características de algunas corrientes del proceso | 24 |
| Tabla 6. Características de cada una de las etapas de transformación del SO_2 a SO_3 | 25 |
| Tabla 7. Descripción de los equipos y condiciones empleadas en el proceso de sulfonación de los metil ésteres | 31 |
| Tabla 8. Balance de masa total sobre el proceso de producción de metil ésteres | 33 |
| Tabla 9. Balance de masa total sobre el proceso de sulfonación de metil ésteres | 33 |
| Tabla 10. Propiedades de las corrientes efluentes del proceso de sulfonación de los metil ésteres | 35 |
| Tabla 11. Composición másica de las corrientes efluentes del proceso de sulfonación de los metil ésteres | 36 |
| Tabla 12. Plantas en producción y en construcción para la producción de biodiésel en Colombia | 38 |
| Tabla 13. Origen de materias primas para el proceso de producción de los MES | 39 |
| Tabla 14. Relación de costo de transporte de materias primas según ubicación de la planta de producción de MES | 40 |
| Tabla 15. Parámetros para el análisis económico | 40 |
| Tabla 16. Precios de materias primas empleados para el análisis de los procesos | 42 |
| Tabla 17. Características de los servicios de proceso empleados para el análisis del proceso | 42 |
| Tabla 18. Resultados evaluación económica del proceso completo de producción de MES a partir de metil ésteres | 44 |

Introducción

Los productos detergentes, de aseo y limpieza son básicos en la canasta familiar, pues están íntimamente relacionados con el bienestar de los consumidores. Las empresas que los fabrica se caracterizan por realizar inversiones continuas, ligadas a la innovación en aspectos como las materias primas, los ingredientes activos y los empaques; de esa manera le agregan valor a la producción y generan productos especializados que les permiten segmentar el mercado.

Los detergentes se utilizan en procesos de lavado y limpieza, y pueden adoptar cualquier apariencia (líquido, polvo, pasta, barra, pastilla, etc.) para ser comercializados con destino a los usos doméstico, institucional o industrial. Están constituidos principalmente por surfactantes aniónicos como el alquilbenceno sulfonado lineal (LAS) y los alcoholes grasos sulfatados (FAS), que juntos representan más del 50% del total de los surfactantes empleados por la industria. Otros surfactantes usados para la formulación de detergentes son: alfa olefin sulfonatos (AOS), alcohol éter sulfatos (AES), nonyl fenol etoxilado (NPE), y recientemente el metil éster sulfonado (MES). Debido a su estructura química, estos compuestos son altamente solubles en el medio de lavado y al mismo tiempo actúan a una máxima hidrofobicidad con él, lo que permite solubilizar y así eliminar la suciedad de las superficies.

La habilidad del detergente para cumplir su función de limpieza no depende exclusivamente de la composición de la formulación, sino también de las condiciones de uso y la naturaleza de la sustancia que será removida o dispersada, cuyas variables son: tiempo de contacto con la superficie por limpiar, fuerza física ejercida sobre la superficie en forma de velocidad o flujo, concentración del detergente que se utilizará en la carga de lavado, temperatura presente en la solución limpiadora, área de contacto de la superficie por limpiar y persona que ejecuta la operación de limpieza. Por su parte, los consumidores que se declaran a favor de la protección del medio ambiente asumen voluntariamente el compromiso de utilizar estrictamente las cantidades de los detergentes señaladas por el fabricante, con el propósito de limitar la posible contaminación.

El sector colombiano fabricante de productos de aseo y cosméticos vendió en 2008 cerca de 2.040 millones de dólares, representativos de un crecimiento promedio anual del 57% durante el último quinquenio, hecho que le ha valido el posicionamiento como uno de los más grandes de Latinoamérica.

En el caso particular de los detergentes, 58,5% de los principales productos exportados correspondió a preparaciones tensoactivas y preparaciones para el lavado y la limpieza; 8% a jabones y preparaciones orgánicas tensoactivas, y el porcentaje restante a otras preparaciones tensoactivas, productos y jabones. Por su parte, las exportaciones del sector del aseo superaron los 109 millones de dólares el mismo año.

Vale señalar que históricamente la balanza comercial de las materias primas utilizadas para la fabricación de detergentes en el país ha sido negativa; esa industria se abastece principalmente de las importaciones del dodecílbenzeno, que en el periodo 2000-2007 reportaron una tasa de crecimiento del 5,5%.

Por otro lado, las importaciones de surfactantes llegaron a 116,8 millones de dólares en 2008, y en su mayoría provinieron de Estados Unidos, México, Alemania, Ecuador y Brasil. Según el Ministerio de Comercio (2008), los principales productos importados corresponden a los surfactantes aniónicos.

Esa misma entidad estimó que en el año 2032 se producirán aproximadamente 8.900 millones de dólares de ese sector, de los cuales se exportaría el 26%. Así mismo, señaló que los obstáculos más importantes para cumplir dicha meta están relacionados con la competitividad en los costos, la agilidad en la producción, la calidad final del producto y la innovación; de manera que si se consiguiera avanzar en todos esos frentes, se obtendría un alto impacto en el consumidor y se estimularía el ingreso de capital extranjero (Dinero, 2009).

En el futuro, la industria nacional del biodiésel podría proveer la materia prima para fabricar el surfactante aniónico metil éster sulfonado con la calidad requerida, como quiera que cuenta con siete plantas con una capacidad de 516.000 toneladas, de las cuales en el año 2015 el 10% estaría disponible para otros usos, bien sean internos o externos¹.

Para concretar ese escenario en el mercado local, además del suministro estable de materia prima, otras fuerzas impulsoras de este mercado no menos importantes, son:

- Adelantos en la tecnología de producción de detergentes en polvo, que han logrado reducir los costos de procesamiento y mejorar las condiciones de seguridad del proceso
- Incursión de nuevas especificaciones de los surfactantes aniónicos tradicionales en términos de temperatura para el lavado y efectividad, así como controles más rigurosos alrededor de la emisión de gases SO₂ y SO₃ durante su proceso de producción
- Regulaciones ambientales más estrictas, que han conllevado a que surfactantes ampliamente empleados, como los LAS y los alcoholes etoxilados, comiencen a ser sustituidos por surfactantes con mejor biodegradabilidad.

También debe tomarse en cuenta el crecimiento continuo del precio del petróleo y sus derivados, que hace económicamente más atractivo el uso de los MES comparado con los LAS en la industria de detergentes, ya que son menores los costos de la materia prima que los produce; el aceite de palma RBD ascienden aproximadamente

¹ Tasa de crecimiento del consumo de diésel según UPME escenario medio http://www.upme.gov.co/Docs/Biocombustibles_Colombia.pdf.

a US\$ 830 por tonelada (al 15 de marzo de 2010), mientras que la empleada para el LAS cuesta entre US\$ 1.850 y 1.950 por tonelada en Estados Unidos, entre € 1.300 y € 1.350 en Europa, y de US\$ 1.750 a 1.850 en Asia².

En el ámbito mundial ya existen empresas que producen y comercializan los metil ésteres sulfonados; una de estas, Lion Corp., utiliza un proceso patentado por ella misma para producir 40.000 t/año que comercializa en Japón y el sur de Asia. Stepan Co. produce unas 50.000 t/año con una tecnología similar a la de Lion Corp., pero con modificaciones dadas por la propia empresa, y la tecnología Chemithon es la utilizada por Huish Detergents Inc. (Pasadena, Texas) que es la de mayor capacidad de producción, con 80.000 t/año; ambas comercializan en Estados Unidos (Inform, 2006). De igual manera, cerca de cuarenta productos comerciales entre detergentes en polvo, líquidos y jabones contenían MES hacia 2006, según Foster³.

El metil éster sulfonado se caracteriza por su excelente detergencia y por su desempeño en agua fría, superior al de los LAS. Por su elevada solubilidad se puede reducir la cantidad de surfactante en la formulación. La detergencia que posee es independiente de la dureza del agua, lo que lo convierte en un excelente co-surfactante para formulaciones en jabones. Como presenta entre dos y cinco veces mayor estabilidad que los surfactantes tradicionales, permite hacer formulaciones libres de fosfatos. Además, para la manufactura de detergentes en polvo se utiliza el sistema de secado por aglomeración, que requiere 20% menos consumo de energía, y se obtiene un detergente en polvo de alta densidad (>0,8g/l).

Asimismo, por provenir de fuentes renovables y poseer una alta biodegradabilidad con respecto a sus similares, llaman la atención de la industria, cuya preocupación creciente por remplazar materias primas de precios fluctuantes y origen no renovable (como el petróleo), por otras de carácter renovable, se ha venido a sumar a la necesidad de cumplir con las leyes ambientales y la regulación de sustancias químicas, además de la de satisfacer las exigencias de los consumidores en cuanto a productos innovadores y amigables con el medio ambiente.

Precisamente por consideraciones como esas se han generado variaciones en las formulaciones de los productos detergentes para suprimir sustancias no permitidas como los fosfatos, mejorar su biodegradabilidad e integrar el uso de materias primas con base en su sinergia y en los costos de producción (Zoller, 2009).

El proceso de producción de los MES consiste inicialmente en transformar los triglicéridos del aceite de palma en metil ésteres y glicerol mediante un proceso de transesterificación con metanol y un catalizador básico, el cual se ha desarrollado

² Linear Alkylbenzene. Febrero 18, 2008. (Consultada en marzo de 2010), en http://www.chemweek.com/sections/product_focus/10403.html.

³ Norman Foster. Ph.D., Vicepresidente de Mercadeo de Chemithon. (Inform, 2006).

ampliamente durante los últimos años gracias a la implementación de sistemas de producción de biodiésel. En seguida, se requiere refinar los metil ésteres, debido a que la principal composición del aceite de palma corresponde a triglicéridos de ácidos grasos de cadenas saturadas (palmítico) e insaturadas (oleico) en proporciones similares, de forma que los productos insaturados son óptimos para su uso como biodiésel y los saturados para la elaboración de los MES. Vale decir que elaborar estos últimos con compuestos insaturados no es conveniente, porque se genera una gran cantidad de impurezas que afectan el color final del producto (Aparicio, 2008). Por último, la corriente saturada de metil ésteres se sulfona, blanquea, neutraliza y seca para obtener las sales de metil ésteres sulfonados.

La tecnología de sulfonación más usada en la actualidad corresponde al sistema de reacción de capa descendente FFR usando el SO_3 como agente sulfonante. Dicho sistema ha sido desarrollado por diferentes empresas de vasta experiencia en el campo de los detergentes, las cuales se presentan con algunas características en la Tabla 1.

Tabla 1. Organizaciones oferentes de tecnología para la sulfonación de metil ésteres (Rincón, 2008)

| Compañía | Capacidad/Observaciones | Página web | País origen |
|------------------------------|---|---|-------------|
| iIT Sulfonation Technologies | Capacidades mayores de 10.000 kg/hora de surfactante. Aplicable para la sulfonación de diferentes materias primas. Partner de Chemithon Corp. | http://www.iitsrl.it/sulfonation_Sulphonation_Sulfation_Sulphation.html | Italia |
| Marsina | Ofrece tecnologías para la sulfonación y secado de surfactantes. | http://www.marsina.com/index.php?ctr=gaseous | Italia |
| Meccaniche Moderne | 100-6000 kg/hora. Aplicable para la sulfonación de diferentes materias primas. | http://www.soapdifferent.com/ | Italia |
| Asia Chemical | 500-3000 kg/hora. | http://www.yatai.cn/showproduct_e449.htm | China |
| Chemithon Corp. | 5-20000 kg/hora. Poseen el sistema novedoso de secado del MES denominado Turbo Tube Dryer. | http://www.chemithon.com/sulfonation.html | E.U. |
| Desmet Ballestra | 1-24000 kg/hora. | http://www.desmetballestradsc.com/technologies.html | Italia |

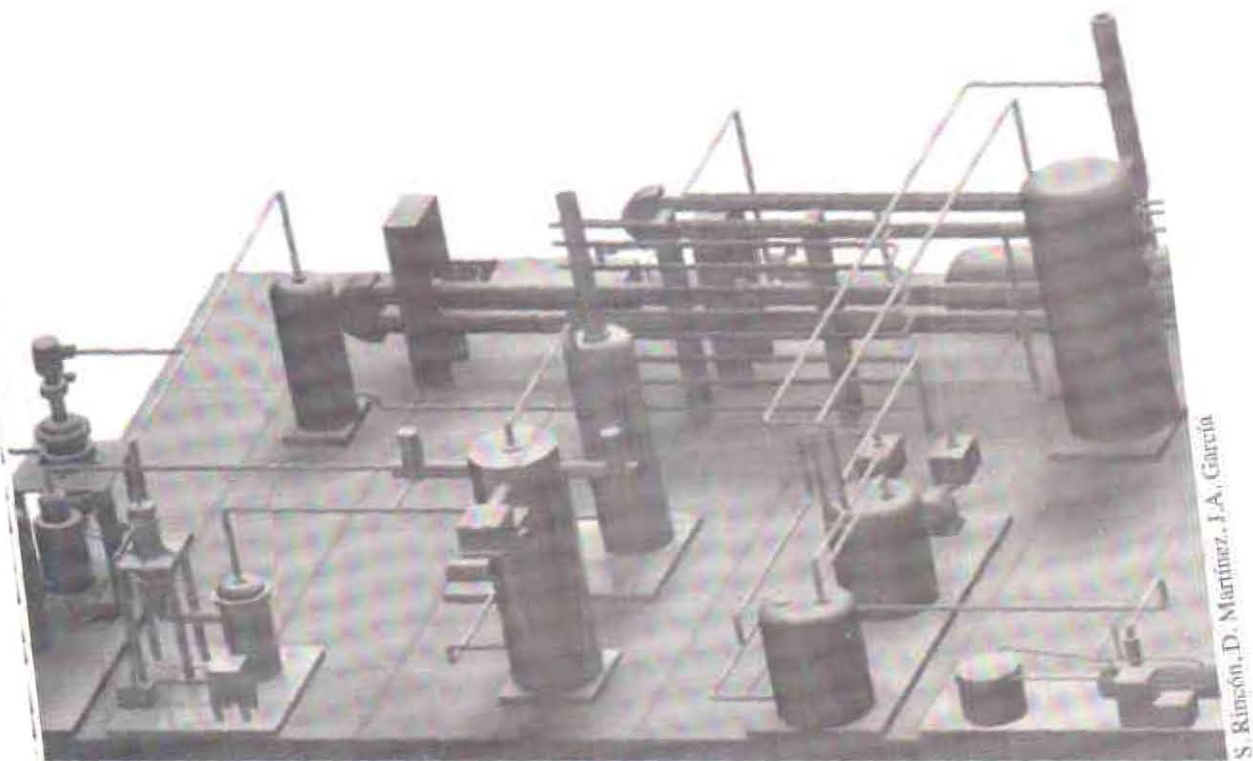
Esta publicación explica en detalle los resultados de una evaluación de prefactibilidad técnico económica del proceso de obtención del metil éster sulfonado a partir del aceite de palma en Colombia (Martínez, Orozco, Rincón, Gil, 2010).

El contenido de la publicación se muestra bajo el siguiente esquema: la primera parte, basada en un proceso comercial existente, enseña los resultados del estudio del proceso de producción mediante una simulación en un software comercial (Aspen Plus®) tomando en cuenta las reacciones, las características técnicas de los equipos y las condiciones principales de procesamiento.

En las figuras 1 y 2 se presenta el diagrama de flujo de la simulación. Luego de establecer una capacidad anual de producción, se usó un software de análisis económico (Aspen Icarus Process Evaluator®), que a partir de los resultados de la simulación y las variables relacionadas con el mercado, permitió determinar las características económicas del proceso de producción de los MES.

La segunda parte se incluye con el objetivo de complementar los resultados del estudio de prefactibilidad técnico económica, y es una descripción de las tecnologías disponibles comercialmente para el fraccionamiento del metil éster, los diseños de los reactores para sulfonarlo, y los equipos de neutralización y secado, necesarios para el acondicionamiento del producto final.

Primera parte



S. Rinsón, D. Martínez, J.A. García

Evaluación de prefactibilidad
técnico-económica

Materias primas

La producción colombiana de aceite de palma se estimó en 802.310 toneladas para 2009 a partir de 53 plantas de beneficio que se abastecen de 360.537 hectáreas sembradas. Las proyecciones de producción tienden a aumentar, dado que el mercado de dicho producto y sus subproductos están en auge, de forma que para 2009 el consumo aparente de aceite fue de 570,174 toneladas, de las cuales 153.496 se destinaron al biodiésel y cerca de 416,678 al mercado de alimentos y jabonería. Asimismo, se estima que para 2010 alrededor de 446,000 toneladas serían usadas para el mercado tradicional y 389,000 para producir biodiésel (Fedepalma, 2010).

Los metil ésteres son el producto intermedio para la obtención de los MES, que se produce en las plantas de biodiésel instaladas en Colombia, y cuya capacidad promedio es de 100.000 toneladas de metil éster al año. (En 2009 la industria compró cerca de 153.496 toneladas, que representan un incremento de 277% frente a las compras de 2008, según Fedepalma). La capacidad máxima de producción anual de biodiésel para inicios de 2010 se ubicaría en 546.000 toneladas, tomando en cuenta las seis plantas de biodiésel en funcionamiento y las dos que están en construcción (Portafolio, 2010).

Para producir MES se requiere asimismo del agente sulfonante (para el presente análisis corresponde a SO_3) que se obtiene de la combustión y transformación del azufre. Este último puede ser adquirido directamente en las plantas petroquímicas que lo obtienen durante el proceso de oxidación catalítica del sulfuro de hidrógeno en el sistema de ruptura catalítica, que para el caso nacional se encuentran en las dos refinadoras de Ecopetrol (Cartagena y Barrancabermeja), o bien de la extracción de la mina El Vinagre, ubicada a unos 50 kilómetros de Popayán en Colombia.

Tanto las tecnologías como las otras materias primas como aire, metanol, peróxido de hidrógeno, hidróxido de sodio y el hipoclorito de sodio, están disponibles en el comercio.

Descripción del proceso base de producción de metil ésteres

Transesterificación del aceite de palma

El proceso estudiado para la producción de los ésteres metílicos (Figura 1) usa como corriente de entrada las características dadas en la Tabla 2 para el aceite de palma. Dicha corriente se caracteriza por mantener una humedad de 0,1% en peso, un porcentaje de ácidos grasos libres de 2,3% en peso, y un alto contenido en triglicéridos

Tabla 2. Distribución de triglicéridos y otros componentes para el aceite de palma colombiano (Rincón, 2009)

| Aceite de palma | Valor | Aceite de palma | Valor |
|-------------------------------------|------------|-----------------|-------|
| Temperatura (°C) | 35 | MLP | 0,012 |
| Presión (bar) | 1,01 | OOL | 0,031 |
| Fracción de vapor | 0 | POL | 0,167 |
| Flujo molar kmol/h | 14,692 | MPP | 0,003 |
| Flujo másico kg/h | 11.415,525 | POO | 0,183 |
| Flujo volumétrico m ³ /h | 176,327 | POP | 0,226 |
| Fracción másica kg/kg total | | SOO | 0,02 |
| OOO* | 0,029 | POS | 0,04 |
| PPP | 0,013 | PPS | 0,003 |
| PLP | 0,154 | SOS | 0,002 |
| OLL | 0,014 | Agua | 0,001 |
| PLL | 0,077 | Ácido oleico | 0,023 |

* XYZ hace referencia al triglicérido cuya composición de ácidos grasos posee el ácido graso "X" en la primera posición, "Y" en la segunda posición, y "Z" en la tercera posición. De acuerdo con esto, "O" hace referencia al ácido oleico, "P" al ácido palmítico, "L" al ácido linoleico, "M" al ácido mirfístico, y "S" al ácido esteárico.

de los ácidos linoléico (10,7% en peso), palmítico (36,3% en peso) y oleico (45,4% en peso), cuyas cadenas carbonadas se componen de 18 y 16 carbonos, insaturadas para el oleico y linoléico.

El aceite se somete a un pretratamiento, con el fin de reducir la humedad y la cantidad de ácidos grasos libres, dado que dichas impurezas generan subproductos que disminuirían la producción de metil ésteres al mismo tiempo que limitarían su purificación etapas más adelante. Para ello se usa la columna de desodorización (T-101) en la que se pone en contacto al aceite con una corriente de vapor a 230 °C y 2 bares. La corriente retira parte del agua del aceite y los ácidos grasos libres, disminuyendo su cantidad a 2ppm y 297ppm, respectivamente. La corriente saliente de vapor se condensa y por medio de un decantador (V-101) se obtiene una corriente rica en agua y otra en ácidos grasos (ácido graso al 98%).

Luego del pretratamiento, el aceite pasa al proceso de transesterificación, compuesto por dos reactores CSTR en serie. Se alimenta el aceite con metanol en una

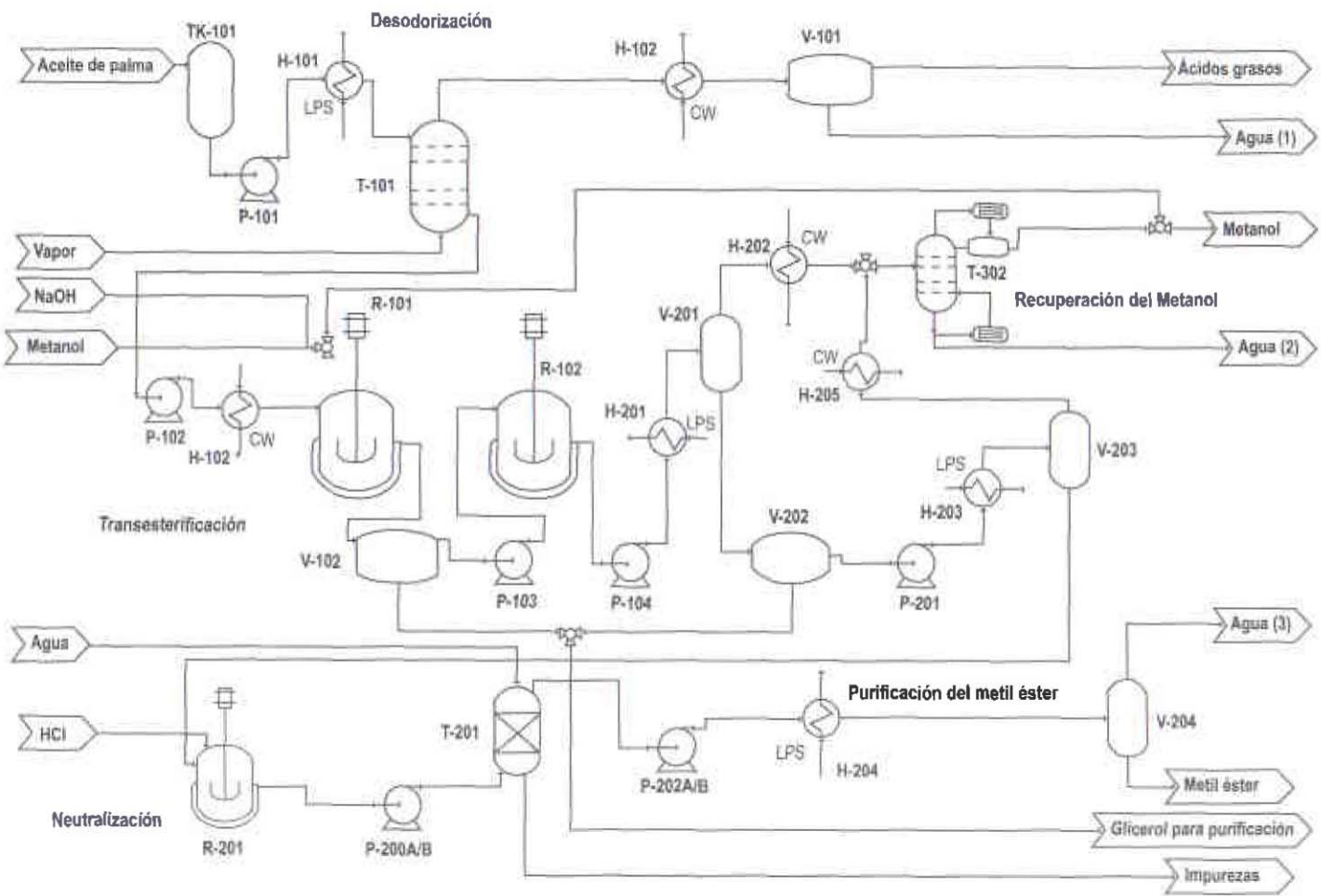


Figura 1. Diagrama del proceso de producción de metil ésteres.

una relación molar 1:6 y se agrega como catalizador NaOH al 0,75% en peso de aceite. En el primer reactor (R-101) se obtiene una conversión del aceite de 94,5%. A continuación, se usa el decantador (V-102) para separar el glicerol resultante de la reacción de transesterificación (fase pesada) de la corriente rica en los metil ésteres y triglicéridos remanentes (fase liviana). La fase liviana se alimenta al segundo reactor de transesterificación (R-102) por medio del cual se alcanza una conversión global de 99,7% de los triglicéridos (aceite).

El producto del reactor (R-102) pasa al proceso de purificación de los metil ésteres que comienza con una etapa de evaporación flash del metanol remanente en la unidad V-201, el cual se envía a una etapa de purificación del metanol (T-302) para reutilizarlo. La fase líquida, que contiene principalmente los metil ésteres y glicerol, pasa al decantador V-202 para separarlos obteniendo una corriente rica en glicerol (pesados) mientras que los livianos se componen principalmente de los metil ésteres y algunas impurezas. Para quitar los remanentes de metanol de los metil ésteres, se alimenta la corriente de livianos a un separador flash V-203 en el que se reduce a 0,3 el porcentaje en peso de metanol. La corriente rica en metanol se envía a la etapa de purificación del mismo (T-302) para reutilizarlo en el proceso.

Para remover el catalizador NaOH remanente de la reacción, se neutraliza la corriente con ácido clorhídrico en relación molar para generar cloruro de sodio y consumir totalmente el hidróxido en el reactor R-201. Las sales resultantes de la neutralización y las impurezas remanentes del proceso se extraen al someter la corriente rica en metil ésteres a un lavado con agua en contracorriente en tres etapas con diferentes temperaturas. Finalmente, para retirar el agua que quedó del proceso de lavado se ingresa la corriente a una etapa de evaporación flash en la unidad V-204 mediante la cual se logra obtener una corriente de livianos rica en agua y una corriente de fondos con metil ésteres al 99,7% en peso.

Por otro lado, las corrientes de fondos ricas en glicerol resultantes de los decantadores V-102 y V-202, se mezclan y se neutralizan (R-301) usando ácido clorhídrico en proporción molar al NaOH presente para generar la sal correspondiente. El producto pasa a una etapa de destilación (T-301) mediante la cual se obtiene una corriente rica en glicerol (70,8% en peso) por los fondos y una corriente rica en metanol por los livianos.

Asimismo, las corrientes ricas en metanol generadas como livianos en las unidades V-201 y V-203 se mezclan y pasan a una torre de rectificación (T-302) en la que se obtiene una corriente de metanol a una pureza mayor de 99,9% en peso que se recircula al primer reactor R-101.

Las características de los metil ésteres obtenidos con este proceso se muestran en la Tabla 3, mientras que en la Tabla 4 se muestra la descripción de los equipos y condiciones asociados al proceso.

Tabla 3. Composición de la corriente resultante de metil ésteres obtenidos de aceite de palma colombiano empleando el proceso base descrito

| Corriente: metil éster | |
|-------------------------------------|----------|
| Flujo molar kmol/h | 34,165 |
| Flujo másico kg/h | 9623,959 |
| Flujo volumétrico m ³ /h | 10,589 |
| Fracción molar Mol/Mol Total | |
| Metil oleato | 0,35 |
| Metil palmitato | 0,438 |
| Metil linoleato | 0,171 |
| Metil miristato | 0,004 |
| Metil estearato | 0,024 |
| Agua | 0,006 |
| NaCl | 0,006 |

Tabla 4. Descripción de equipos y condiciones del proceso de producción de metil ésteres a partir de aceite de palma

| Equipo | Descripción | Condiciones de operación |
|---------------|--|---------------------------------|
| T-101 | Torre de desodorización del aceite de palma | 5 etapas; 0,06 atm |
| V-101 | Decantador para la recuperación de ácidos grasos | 1 atm; 301 K |
| R-101 | Reactor de transesterificación | 1 atm; 333K, t=1,3565h |
| V-102 | Decantador para glicerol | 1 atm; 333K |
| R-102 | Reactor de transesterificación | 1 atm; 333K; t=1,683h |
| V-201 | Evaporador del metanol | 1 atm; 423 K. |
| V-202 | Separador del metil éster del glicerol | 1 atm; 423 K. |
| V-203 | Purificador del metil éster | 0,49 atm; 403 K |
| R-201 | Reactor de neutralización del metil éster | 1 atm; 301 K; t=0,0001h |
| T-201 | Lavador de los metil ésteres | 3 etapas; T: 324K-340K-351K |
| V-204 | Secador de los metil ésteres | 0,3 atm; 421,56 K |
| R-301 | Reactor de neutralización del glicerol | 1 atm; 301 K; t=17 s |
| T-301 | Columna de destilación del glicerol | 5 etapas; RR: 0,1798; 1 atm |
| T-302 | Columna de recuperación del metanol | 30 etapas; RR: 1,1029; 1 atm |

Descripción del proceso base de producción de metil ésteres sulfonados

El diagrama de flujo del proceso a describir se muestra en la Figura 2, usa como corriente de entrada la obtenida del proceso de transesterificación del aceite de palma, considerando una etapa intermedia de separación a partir de la cual se extraen los compuestos insaturados de la corriente, dejando solo los metil ésteres de palmitato, estearato y miristato. La Tabla 5 resume las características de las principales corrientes del proceso.

El principio químico de la reacción consiste en generar un enlace carbono azufre (C-S) a partir de la reacción entre el compuesto orgánico con un agente sulfonante, SO_3 , que presenta ventajas para sistemas de producción continua tales como evitar el sobrecalentamiento local (puntos de alta temperatura que afectan el color del producto), disminuye el tiempo de exposición requerido para la sulfonación (dada su alta reactividad), mantiene la calidad y composición del producto, disminuye los costos y tiempos de operación, entre otras (Kirk, 1980). La descripción de las etapas de producción de secado del aire, generación de SO_3 , sulfonación y digestión, blanqueamiento, neutralización y secado para obtener las sales de metil ésteres sulfonados, se exponen a continuación:

Secado del aire

Con el fin de evitar problemas de corrosión y formación de ácidos, se debe deshumidificar el aire. Por lo general se usa el sistema de secado por enfriamiento, por medio del cual se disminuye la temperatura de la corriente de aire hasta cerca de 1°C para luego condensar el agua (V-401). Se pasa luego el aire por una torre adsorbente con alúmina activada para cumplir los requerimientos de humedad del aire ($<0,01$ g agua/ m^3) (De Groot, 1991).

Generación de SO_3

Con el fin de mantener una alimentación de SO_3 (6% en volumen) al reactor de película (R-501), de forma que se mantenga una relación molar de 1,3:1 entre SO_3 y el metil éster saturado, se utiliza un sistema con una etapa inicial de combustión del azufre (R-401) para generar el SO_2 , y un reactor de lecho empacado dividido en cuatro partes (R-402/403/404/405) para permitir el intercambio de calor (dos intercambiadores de calor H-402 y H-403, uno entre la etapa 1 y 2, el otro entre la 2 y la 3) y favorecer la producción del SO_3 .

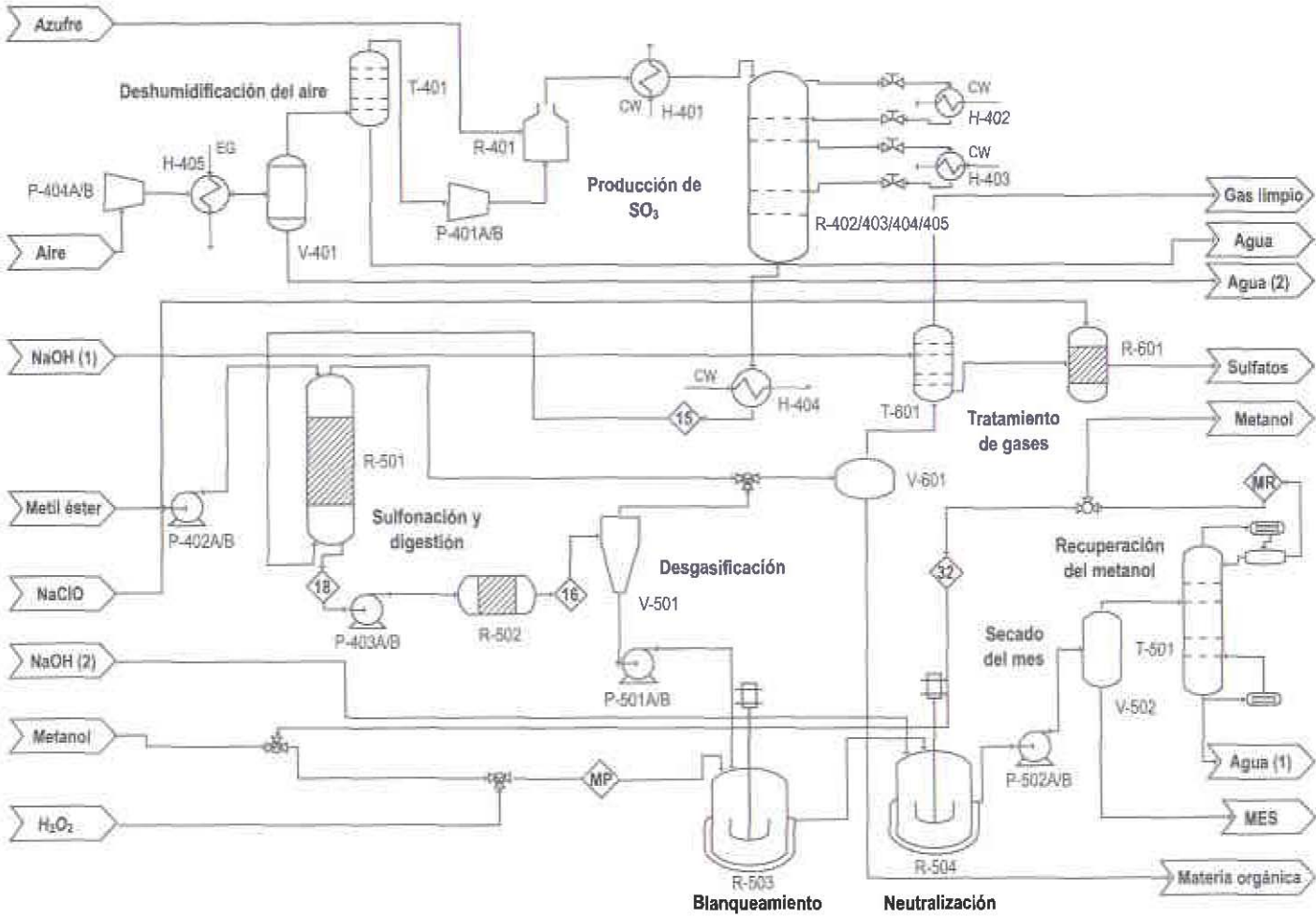


Figura 2. Diagrama del proceso de producción de metil ésteres sulfonados.

Tabla 5. Características de algunas corrientes del proceso

| CORRIENTE | Sulfonación, Digestión, Blanqueamiento y Neutralización | | | | | | | | | Producción SO ₂ | | Tratamiento de gases | | |
|--------------------------------|---|-----------|-----------|------------------|-----------|----------------|----------------|----------|-------------|----------------------------|---------|----------------------|---------|----------|
| | METIL ESTER | 18 | 18 | Metanol-Peróxido | 32 | NaOH(2) | | MES | MR | AIRE | AZUFRE | NaClO | NaOH(1) | SULFATOS |
| | | Productos | Productos | Mezcla | Metanol | NaOH | Productos | Producto | Livianos | | | | NaOH | |
| | Descripción | RFF | Digestor | Blanqueador | Recircula | Neutralización | Neutralización | final | Destilación | | | | Gas T | |
| Temperatura (°C) | 28 | 150,2 | 90 | 28 | -75,8 | 28 | 40 | 110 | -75,8 | 28 | 500 | 28 | 28 | 70,1 |
| Presión (bar) | 1,01 | 0,61 | 1,01 | 1,01 | 1,01 | 1,01 | 1,01 | 1,01 | 1,01 | 1,01 | 1,01 | 1,01 | 1,01 | 1,01 |
| Fración de vapor | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| Flujo másico kg/h | 4332,914 | 5990,6 | 5991,112 | 3217,254 | 2997,987 | 1310 | 10518,54 | 6126,103 | 3029,187 | 8097,96 | 664,889 | 1,638 | 351,787 | 98,647 |
| Fración másica kg/ kg Total | | | | | | | | | | | | | | |
| Metil éster | 1 | 0,178 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Metanol | 0 | 0 | 0 | 0,833 | 0,868 | 0 | 0,255 | 0,003 | 0,868 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Agua | 0 | 0 | 0 | 0,083 | 0 | 0,5 | 0,129 | 0,004 | 0 | 0,019 | 0 | 0 | 0,995 | 0,954 |
| MES ácido | 0 | 0 | 0,921 | 0 | 0 | 0 | 0,005 | 0,009 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| MES | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,549 | 0,942 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| NaOH | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,005 | 0 |
| Dióxido de azufre | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Trióxido de azufre | 0 | 0 | 0,06 | 0 | 0,119 | 0 | 0,034 | 0 | 0,119 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Oxígeno | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,013 | 0 | 0,012 | 0,014 | 0,013 | 0,229 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Peróxido de hidrógeno | 0 | 0 | 0 | 0,083 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Impurezas | 0 | 0 | 0,018 | 0 | 0 | 0 | 0,003 | 0,005 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Disales | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,012 | 0,02 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Intermediarios de MES | 0 | 0,822 | 0,001 | 0 | 0 | 0 | 0,001 | 0,001 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Sulfato de sodio | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,032 |

Con base en el análisis que presenta Froment (1995) y Kirk Othmer (1980), las características de la torre de transformación a SO_3 (R-402/403/404/405) se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Características de cada una de las etapas de transformación del SO_2 a SO_3

| Etapa | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|--------|-------|-------|-------|
| T Entrada °C | 425 | 440 | 435 | 430 |
| T Salida °C | 600 | 500 | 450 | 435 |
| Catalizador (V2O5) kg | 0,7715 | 2,374 | 53,75 | 0,052 |
| Conversión (SO_2 to SO_3) % | 60 | 85 | 95 | 99 |

Sulfonación y digestión

Las corrientes de metil ésteres y de SO_3 al 6% en volumen, se alimentan a un reactor de película descendente FFR (R-501) en donde se forman los intermediarios sulfonados de la reacción entre los metil ésteres y el agente sulfonante, de forma que los metil ésteres alcanzan una conversión superior al 70%. La reacción química relacionada ha sido descrita por Smith, F. y colaboradores (1967), Okumura (1976) y Hovda, D. (US. Patent 5587500), mientras que algunas propiedades del sistema son señaladas por Torres y colaboradores (2008).

Este reactor se caracteriza por poseer un sistema de refrigeración encargado de mantener la temperatura del reactor por debajo de los 90 °C y así evitar la formación de impurezas que afecten considerablemente el color y características del producto final. La Figura 3 muestra el perfil de temperaturas relacionado con cada punto a lo largo de la altura del reactor FFR.

Otras especificaciones del sistema indican que debe tener un total control de la temperatura mediante la transferencia de calor entre el fluido de la chaqueta y la película de componente por sulfonar, para así evitar gradientes de temperatura y cambios bruscos en la viscosidad que afecten representativamente el curso de la reacción.

Los productos de la sulfonación deben pasar a una etapa de digestión en la que se completa la sulfonación de la materia prima. Para la digestión de la corriente sulfonada se usa un reactor multitubular (R-502) manteniendo las condiciones descritas por De Groot (1991). En este se transforman los intermediarios sulfonados generados en la sulfonación (R-501) y se terminan de sulfonar los metil ésteres remanentes (conversión de 99,8% de los productos intermediarios a MES) generando los ácidos de alfa metil ésteres sulfonados.

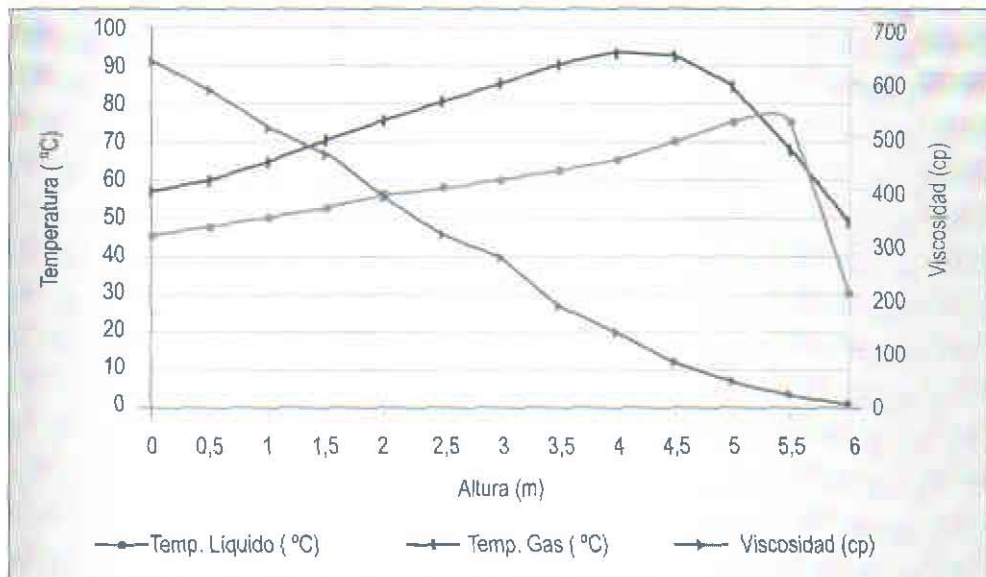


Figura 3. Perfil de temperaturas y viscosidad a lo alto del reactor de sulfonación (De Groot, 1991).

Por último, con base en los efectos por exceso en temperatura, se puede considerar la formación de impurezas relacionada con la formación de la disal generada al reaccionar el metil éster con dos moles de SO_3 , y otros productos tales como dimetil sulfato de sodio (DMS). A comparación del sistema usado para la producción de los LAS, para la de los MES no hay necesidad de una etapa de estabilización del producto con agua.

Blanqueamiento y Neutralización

La corriente producto del digestor (R-502) pasa a un ciclón (V-501) para extraer los gases remanentes y tratarlos, mientras que la corriente líquida continúa hacia las etapas de blanqueamiento y neutralización.

La corriente líquida resultante del ciclón se alimenta a un reactor (R-503) a las condiciones recopiladas por De Groot (1991) y al que se le agrega una corriente de metanol y peróxido al 50% (el metanol corresponde al 30% de la masa total de la mezcla que entra al reactor y peróxido de hidrógeno al 50% corresponde al 3% del peso total de la mezcla). En esta etapa se busca reducir la cantidad de impurezas, principalmente sustancias con cadenas insaturadas o grupos OH en la cadena (Yamada, 1996) en un valor superior al 80%; al mismo tiempo, los restos del compuesto intermediario se convierten en alfa metil éster sulfonado y SO_3 gracias a su re esterificación con el metanol (Hovda, 1996).

En esta etapa también se presentan dos reacciones secundarias cuyos productos equivalen a menos del 5% en peso en el producto final del blanqueamiento: una de ellas se presenta entre el SO_3 absorbido en la fase líquida y el metanol formando el ácido metil sulfónico (CH_3OSO_3), y la segunda es la hidrólisis de los ácidos de alfa metil ésteres sulfonados que dan lugar a los ácidos grasos alfa sulfonados.

A continuación, para la neutralización del producto del blanqueamiento se usó el reactor (R-504) al cual se añadió NaOH al 50% en peso en cantidad molar estequiométrica requerida para neutralizar los MES y sustancias ácidas presentes en la corriente, requiriendo un total de 1310kg/h de NaOH 50% en peso. Es de considerar la hidrólisis de los MES a disales de carboxilato o ácidos sulfo carboxílicos en medio básico como lo describe Kapur y colaboradores (1976).

Como resultado de lo anterior, se obtiene una corriente al 54,9% en masa de materia activa (sales sódicas de alfa metil ésteres sulfonados), 0,3% en masa de sal de ácido metil sulfónico y una mínima cantidad de alfa sulfo ácido graso.

Secado de los metil ésteres sulfonados

Se retira la mayor cantidad de agua y metanol presente, dado que su presencia puede causar la hidrólisis de las sales y una disminución en la cantidad de materia activa en el producto. Con este fin se usó el flash V-502 para reducir el porcentaje en masa de metanol en el producto desde 25,5% hasta 0,3%, y de agua desde 12,9% hasta 0,4%.

Recuperación del metanol

Se usa la torre de destilación T-501 por medio de la cual se separa el metanol del agua, recirculando el metanol a la etapa de blanqueamiento y neutralización de los MES. Se obtiene de esta forma una corriente de metanol al 86,8% en peso (destilado que se recicla) y una de agua al 97,3% (pesados).

Purificación de gases efluentes

Las corrientes gaseosas resultantes de la torre de sulfonación (R-501) y del ciclón (V-501) pasan a una etapa de purificación para cumplir con las normas ambientales de material particulado y gases de óxidos de azufre (SO_x). Tal sistema está compuesto por un electroprecipitador (V-601) en el que se extrae material particulado compuesto principalmente de sustancias orgánicas existentes en el efluente. La corriente gaseosa resultante pasa a la torre que lo absorbe (T-601), en donde se pone en contacto con una corriente de NaOH al 50% en peso. A partir de la absorción del SO_2 de la corriente gaseosa, se genera el Na_2SO_3 de la reacción entre el NaOH y el SO_2 . Finalmente, debido a la necesidad de disponer los sulfitos líquidos como sulfatos, se oxidan en un reactor (R-601) usando NaClO .

El porcentaje en masa de SO_2 se reduce desde 206 hasta 3 ppb; el SO_3 desde 277 hasta 267 ppb y se genera una corriente al 3,2% peso de sulfatos en agua.

Descripción física del sistema de sulfonación

Con base en un modelo de construcción de una planta de sulfonación propuesto por una marca comercial, se generaron las figuras 4 a la 9, que ilustran la configuración de un sistema similar al descrito en el caso base. Así mismo, la descripción de las condiciones, características y equipos relacionados con el proceso escogido como caso base, se muestra en la Tabla 7 para una producción total de 46.000 toneladas de MES al año.

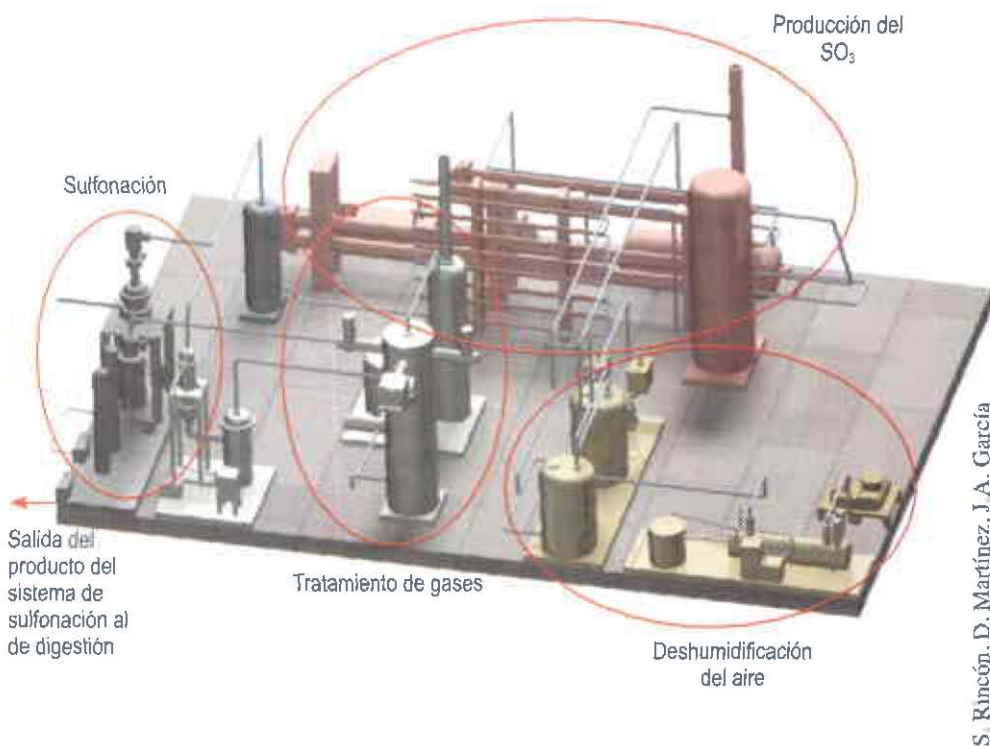
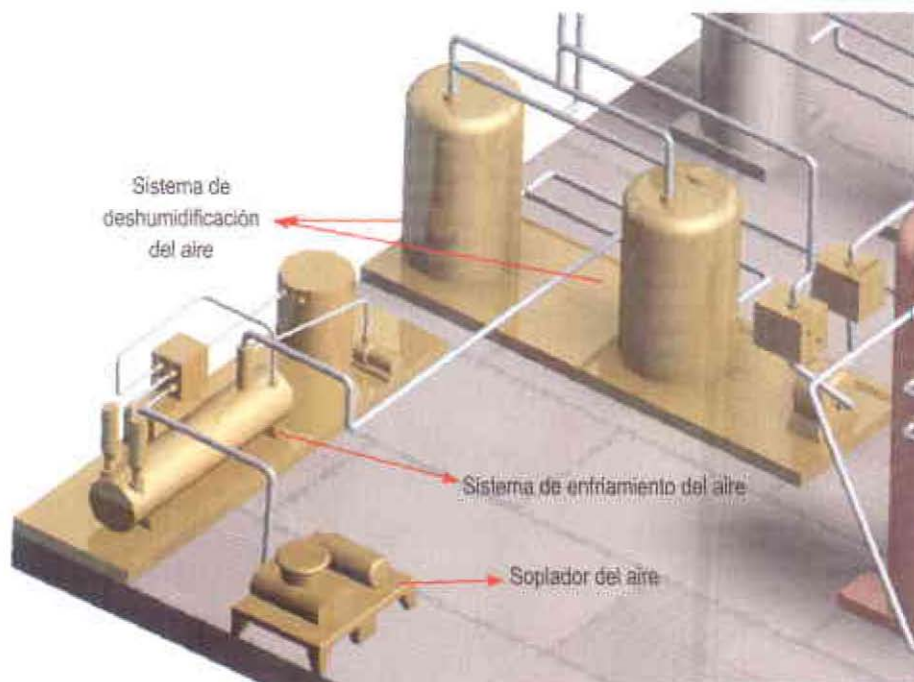
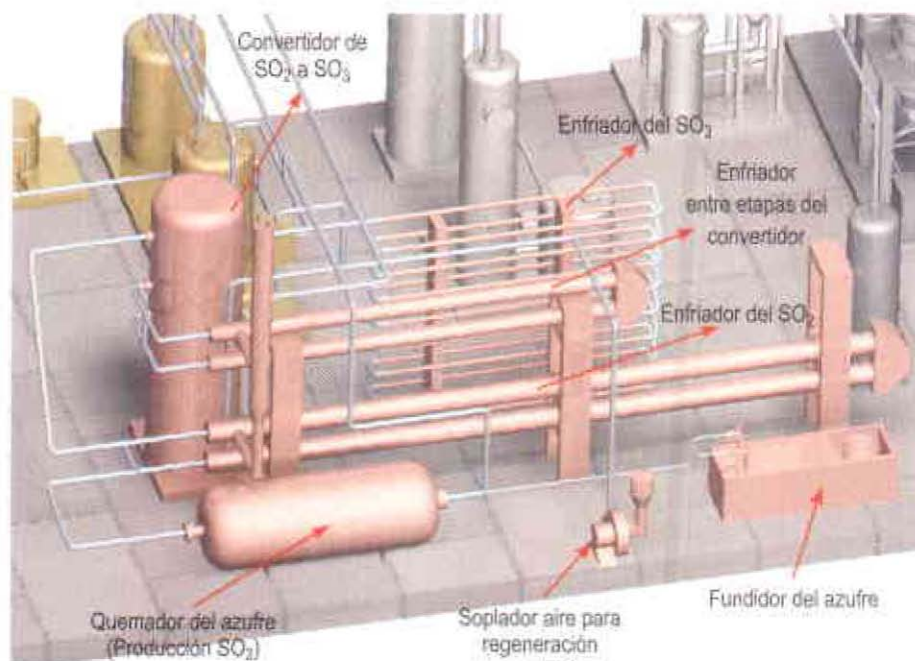


Figura 4. Diagrama general del sistema de sulfonación.



S. Rincón, D. Martínez, J.A. García

Figura 5. Diagrama del sistema de deshumidificación del aire.



S. Rincón, D. Martínez, J.A. García

Figura 6. Diagrama del sistema de producción de gas sulfonante con SO_3 .

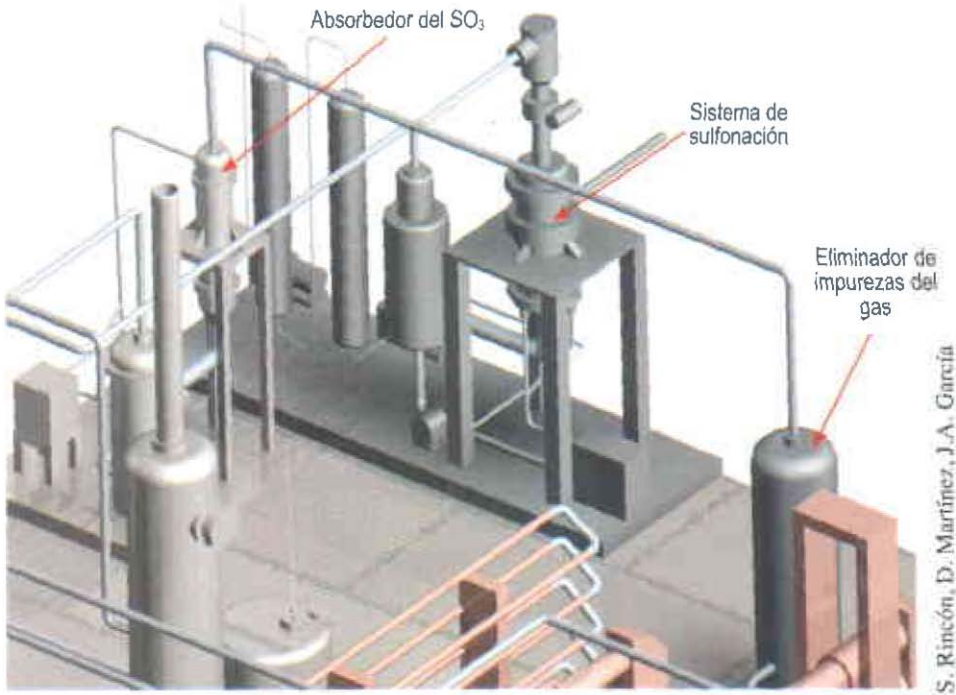


Figura 7. Diagrama del sistema de sulfonación de los metil ésteres.

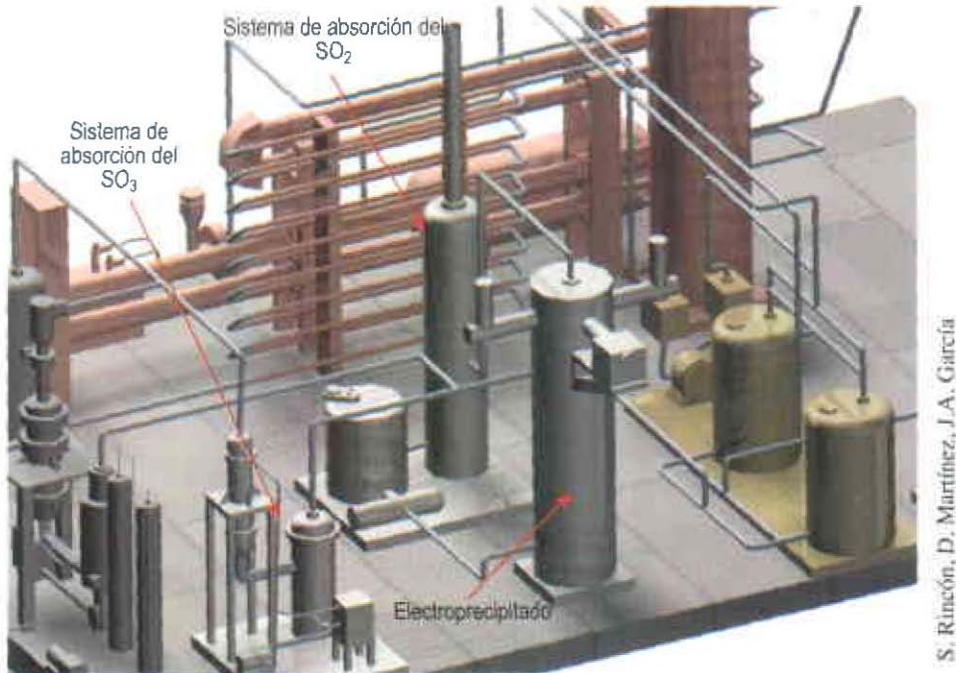
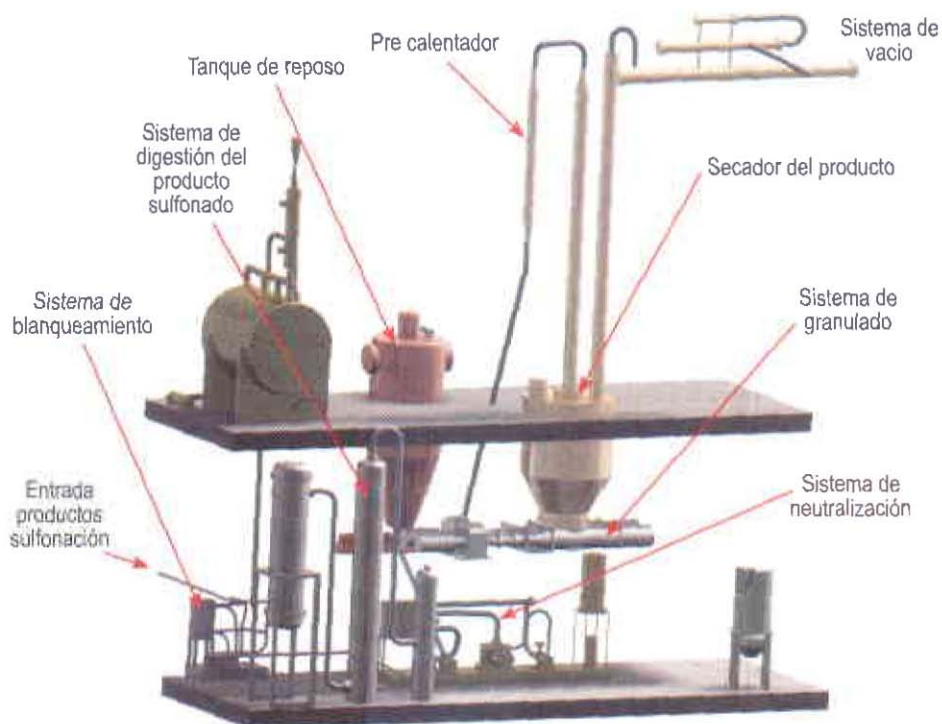


Figura 8. Diagrama del sistema de purificación de los gases efluentes.



S. Rincón, D. Martínez, J. A. García

Figura 9. Diagrama del sistema de digestión, blanqueamiento, neutralización y secado de los MES.

Tabla 7. Descripción de los equipos y condiciones empleadas en el proceso de sulfonación de los metil ésteres (Referencia a la Figura 2)

| Equipo | Descripción | Condiciones de operación | Calor transferencia (10^6 kcal/h) | Dimensiones |
|--------|--|---|--------------------------------------|--|
| R-401 | Quemador del azufre | 1 atm; 1129 °C | 103,02 | |
| R-501 | Reactor de capa descendente para sulfonación | Tiempo residencia: 2,916 seg. | | 7 etapas; dP=0,4 atm |
| R-502 | Digestor | 90 °C Tiempo residencia: 30 min | | 33 tubos 0,25 m de diámetro 4,5 m de largo |
| R-503 | Reactor de blanqueamiento | Tiempo residencia: 20 min.; 60 °C; 1 atm; | | 1,99 m ³ |
| R-504 | Reactor de neutralización | 40 °C; 1 atm; Tiempo residencia: 65 min | | 15,6 m ³ |
| V-502 | Secador flash de producto | 110 °C; 1 atm | | |

| Equipo | Descripción | Condiciones de operación | Calor transferencia (1*106 kcal/h) | Dimensiones |
|-----------|--|---|------------------------------------|--------------------------------------|
| T-501 | Torre de recuperación del metanol | RR: 1,5; Relación destilados a alimentación: 0,54 | | 30 etapas |
| T-601 | Absorbedor para gas efluente | 1 atm; no condensador ni rehedidor | | 5 etapas con reacción |
| R-601 | Transformador de sulfitos a sulfatos | | | Tubo 1,3 m long, 0,5 m diam. |
| P-404 | Compresor del aire | 51,8 °C y 8 bares | | 520,8 kW de potencia |
| H-405 | Enfriador del aire | | 1,75 | área transf.: 71,98 m ² |
| V-401 | Condensador humedad del aire | 2 °C y 8 bares | | |
| P-401 | Compresor aire | | | 2,72 kW |
| H-401 | Enfriador SO ₂ | | 82,68 | Área Transf.: 164,08 m ² |
| R-402/405 | Torre transformación del SO ₂ | Ver Tabla 6 | | 2 m ³ |
| H-402 | Enfriador gas con SO ₃ | | 13,23 | Área transf.: 37,19 m ² |
| H-403 | Enfriador gas con SO ₃ | | 4,93 | Área transf.: 15,43 m ² |
| H-404 | Enfriador gas con SO ₃ | | 18,11 | Área transf.: 139,88 m ² |
| P-402 | Bomba metil ésteres | | | 0,13 kW de potencia |
| P-403 | Bomba productos sulfonados | | | 0,37 kW de potencia |
| H-501 | Enfriador productos digestión | | 0,086 | Área de transf.: 2,34 m ² |
| V-501 | Ciclón | | | 3,30 m ³ |
| V-502 | Secador del producto | 110 °C y 1 atm | 12,29 | |

Balances de materia

Los balances de materia globales asociados al proceso de producción de metil ésteres y MES obtenidos de la simulación de los procesos antes descritos se presentan en las Tablas 8 y 9 para una producción de metil ésteres sulfonados de 49.000 toneladas anuales.

Tabla 8. Balance de masa total sobre el proceso de producción de metil ésteres

| Sustancia | Entra (t/año) | Sale (t/año) |
|------------------|---------------|---------------|
| Triglicéridos | 89.121,42 | 347,45 |
| Metil éster | - | 89.195,66 |
| Metanol | 14.383,33 | 4.329,55 |
| Agua de proceso | 336.371,25 | 336.743,39 |
| Agua de servicio | 12.365.787,46 | 12.365.787,46 |
| Vapor de agua | 91.162,65 | 91.162,65 |
| Glicerol | - | 9.632,09 |
| NaOH | 826,22 | - |
| HCl | 754,59 | 1,42 |
| NaCl | - | 1.207,24 |
| Ácidos grasos | 2.111,54 | 2.111,54 |

Tabla 9. Balance de masa total sobre el proceso de sulfonación de metil ésteres

| Sustancia | Entra (t/año) | Sale (t/año) |
|--------------------------|---------------|---------------|
| Metil éster | 34.663,32 | 1,79 |
| Metanol | 21.448,36 | 651,64 |
| MES | - | 46.177,94 |
| Agua de proceso | 11.387,16 | 14.791,38 |
| Agua de servicios | 95.048.531,46 | 95.048.531,46 |
| Vapor de agua | 1.926.918,15 | 1.926.918,15 |
| Azufre | 5.319,11 | - |
| NaOH | 5.254,30 | 5,46 |
| NaCl | - | 10,29 |
| SO ₂ | - | 0,01 |
| SO ₃ | - | 36,75 |
| Oxígeno | 14.809,21 | 7.549,06 |
| Nitrógeno | 48.772,14 | 48.769,00 |
| Etilen glicol (servicio) | 1.506.757,97 | 1.506.757,97 |
| Peróxido de hidrógeno | 2.144,84 | 15,84 |
| Disales | - | 1.004,02 |
| Sal metilica | - | 262,07 |
| Sulfito de sodio | - | 0,34 |
| Sulfato de sodio | - | 25,00 |
| NaClO | 13,10 | - |

Balance de efluentes y contaminantes

Tomando en cuenta el balance de materia realizado por proceso, se determinaron las principales propiedades de las corrientes de efluentes provenientes del sistema de sulfonación de los metil ésteres.

Para el caso de la sulfonación de los metil ésteres se contemplaron doce corrientes consideradas como efluentes y una como corriente de producto. Con base en lo anterior, de la etapa de deshumidificación se obtienen dos corrientes de salida: una de 152,958 kg/h compuesta en 95,3% de agua, y el porcentaje restante por gases absorbidos por el líquido, y la corriente de etilen glicol (188344,7 kg/h) que se usa para enfriar el aire y condensar el agua. Dado que el agua resultante no posee contaminantes se puede considerar que su disposición al medio no es causal de problemas ambientales; sin embargo, podría usarse en alguna operación de transferencia de calor dadas sus condiciones de temperatura y presión. Por otro lado, debido al costo y el impacto del etilen glicol en la economía del proceso y en el ambiente, es fundamental recuperarlo y reutilizarlo.

Tomando en cuenta los efluentes gaseosos, es de gran importancia implementar un sistema de purificación de los gases residuales de la sulfonación, por su contenido en óxidos de azufre. Como resultado de esta etapa se obtiene una corriente al 96,6% de materia orgánica (del electroprecipitador) que, aunque no debe disponerse al medio, puede usarse como abono al medio ambiente dado que son sustancias orgánicas libres de sustancias cloradas o cualquier componente corrosivo para el suelo. Lo mismo ocurre con la corriente de sulfatos en agua (1,8% en sulfatos) que puede secarse y generar un abono rico en sales para el suelo. Finalmente, considerando la normatividad ambiental con respecto a los efluentes gaseosos, se pudo observar que el contenido de dióxido de azufre es de trazas, mientras que para el trióxido de azufre es de 560 PPB, logrando mitigar la emisión de dichos gases contaminantes al medio ambiente a un mínimo de SO_2 al año y 0,032 t/año de SO_3 en igual lapso.

Al considerar el sistema de recuperación del metanol remanente del proceso se obtuvo una corriente al 86,8% en masa de metanol resultante de la purga (31,198 kg/h) para recircular el metanol recuperado. Asimismo, se obtiene de fondos de la columna de recuperación del metanol una corriente con un alto contenido de agua (97,3%), un poco de metanol (2,6%), y trazas de peróxido y sales orgánicas. Para estas corrientes, el principal agente contaminante es el metanol, que afecta la salud y el ambiente. En consecuencia, la corriente rica en metanol puede de forma alternativa reutilizarse para el proceso de re-esterificación, aunque se debe considerar el efecto del agua, mientras que la corriente rica en agua puede tratarse mediante sistemas de tratamiento por oxidación para eliminar el metanol remanente y poder disponer correctamente las aguas.

Tabla 10. Propiedades de las corrientes efuentes del proceso de sulfonación de los metil ésteres (Relacionado con la Figura 2)

| Corriente Fuente | 10 Deshumidificador | 21 Electro-precipitador | 30 Destilador metanol | 35 Purga metanol | 37 Gas efluente | 39 Inter-cambiator | 45/47/49/51/53 Inter-cambiator | SULFATOS Tratamiento gases | MES Producto |
|-----------------------------------|--------------------------------------|--|--|-----------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|---|---|-------------------------------|
| Flujo másico kg/hr | 152,958 | 0,232 | 1363,249 | 31,198 | 7124,702 | 188344,7 | 1,02E+07 | 175,008 | 6127,213 |
| Flujo volumétrico cum/hr | 0,152 | 0,001112 | 1,493 | 0,032 | 6297,476 | 166,039 | 1,03E+04 | 0,181 | 29,376 |
| Capacidad calorífica kJ/kg-K | 4,65 | 3,824 | 4,187 | 2,391 | 15,179 | 2,271 | 4,178 | 4,118 | 3,183 |
| Conductividad kcal/mi hr-sqm | 0,205 | 0,137 | 0,501 | 0,188 | 0,022 | 0,214 | 0,533 | 0,466 | 0,01 |
| Viscosidad cP | 1,39 | 1,518 | 0,286 | 5,866 | 0,018 | 55,938 | 0,732 | 0,594 | 14,425 |
| Tensión superficial dyne/cm | 75,238 | 41,829 | 58,009 | 30,568 | 28,038 | 50,228 | 70,726 | 68,899 | 9,071 |
| Peso molecular promedio | 18,36 | 181,969 | 18,232 | 34,508 | | 62,068 | 18,015 | 18,406 | 291,433 |
| Temperatura °C | 2 | 58,5 | 97,8 | -75,9 | 28,9 | -0,2 | 35,5 | 48,7 | 110,0 |
| Presión bar | 8 | 1,01 | 1,01 | 1,01 | 1,01 | 8,11 | 3,45 | 1,01 | 1,01 |
| Fracción de vapor | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Tabla 11. Composición másica de las corrientes efuentes del proceso de sulfonación de los metil ésteres (Relacionado con la Figura 2)

| Corriente | 10 | 21 | 30 | 35 | 37 | 39 | 45/47/49/51/53 | SULFATOS | MES |
|------------------------------------|------------------|----------------------|--------------------|---------------|-------------|-----------------|-----------------|-------------------|----------|
| Fuente | Deshumidificador | Electro-precipitador | Destilador metanol | Purga metanol | Gas efuente | Inter-cambiador | Inter-cambiador | Tratamiento gases | Producto |
| Fracción másica kg/kg Total | | | | | | | | | |
| Metil éster | 0 | 0,966 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Metanol | 0 | 0 | 0,026 | 0,868 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,003 |
| MES | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,942 |
| Agua | 0,953 | 0,034 | 0,973 | 0 | 0,025 | 0 | 1 | 0,973 | 0,004 |
| Azufre | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| NaOH | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| NaCl | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,007 | 0 |
| SO ₂ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| SO ₃ | 0 | 0 | 0 | 0,119 | 560 PPB | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Oxígeno | 0,023 | 0 | 0 | 0,013 | 0,12 | 0 | 0 | 0 | 0,014 |
| Nitrógeno | 0,024 | 0 | 0 | 0 | 0,855 | 0 | 0 | 0,001 | 0 |
| Etilen glicol (Servicio) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| Peróxido de hidrógeno | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Disales | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,02 |
| Sal metálica | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,005 |
| Sulfito de sodio | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Sulfato de sodio | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,018 | 0 |
| NaClO | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

De igual forma, el proceso es considerablemente exotérmico, lo que indica un mayor uso de agua refrigerante. Con base en lo anterior es fundamental emplear un sistema para reutilizar las aguas de servicio y evitar su disposición al ambiente, para no generar efecto por la temperatura de las aguas. Esto principalmente debido a la necesidad de 95×10^6 t/año de agua de servicios que se usa para el proceso.

Por último, los gastos energéticos son notorios: se consumen 4239409,64 kW al año, representados principalmente en equipos de bombeo y compresión. Según Zoller (2009), los servicios y gastos energéticos están relacionados con el 45-48% del costo total de operación del sistema de sulfonación (Figura 10), lo cual da un soporte a los altos valores antes mencionados tanto para el agua de servicio como para la energía eléctrica consumida.

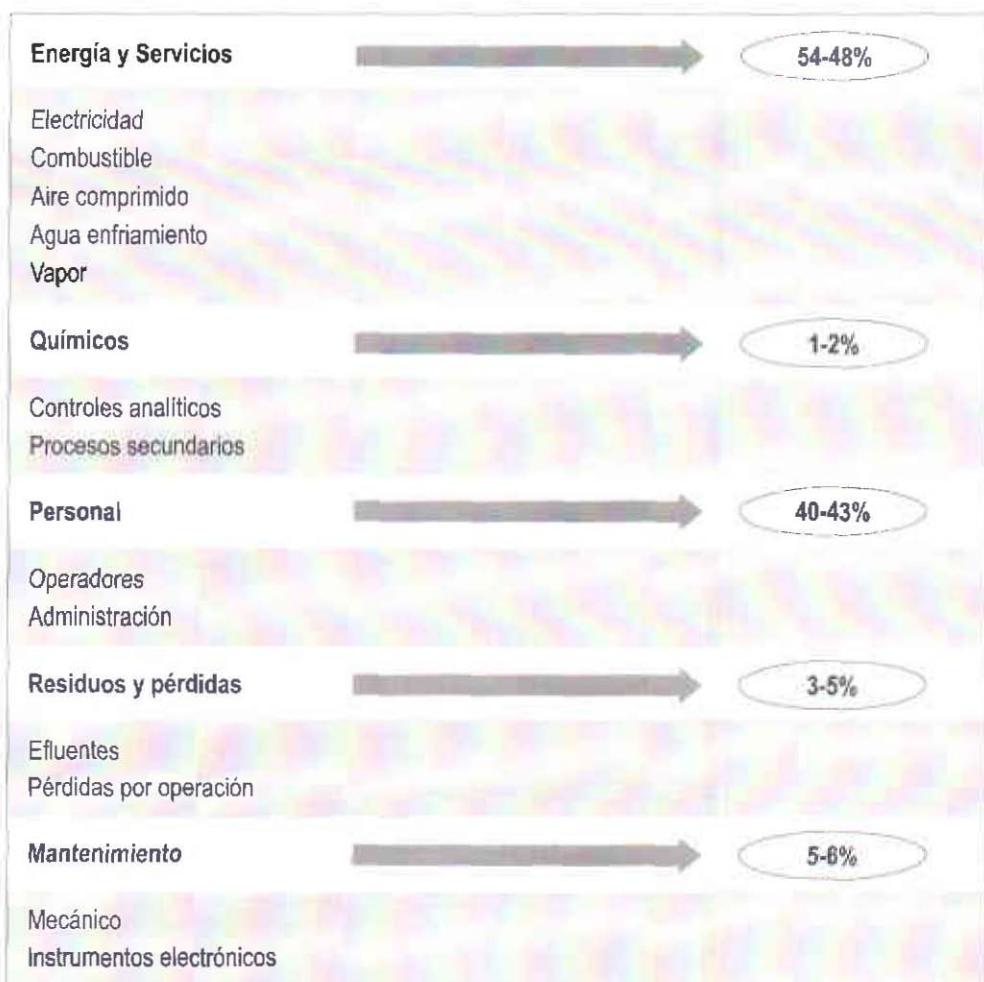


Figura 10. Relación de costos de un sistema de sulfonación (Zoller, 2009).

Análisis económico del proceso base de producción de metil ésteres sulfonados

Ubicación y capacidad de producción

Al analizar la proyección de la producción y el uso del aceite de palma durante el período comprendido entre 2007 y 2020, se puede concluir que hacia el último año se tendrá una producción aproximada de 3,2 millones de toneladas, de las cuales 711.000 se usarían para la obtención de biodiésel, y alrededor de 1,9 millones para otros mercados (Corredor, 2008). Tal conclusión hace latente la necesidad de implantar nuevos procesos, mediante los cuales se puedan generar productos novedosos con base en el aceite de palma y explorar nuevos mercados tanto en el país como en el resto del mundo.

En las circunstancias mencionadas, y teniendo en cuenta la capacidad de las plantas productoras de biodiésel (en funcionamiento y en construcción), el requerimiento de un tratamiento intermedio en el que se retiran los metil ésteres insaturados, se determina que la capacidad de la planta de producción de MES sea de 49.000 toneladas al año con la posibilidad de ampliar la capacidad a los 100.000 toneladas al año dependiendo de la ampliación de la capacidad de producción de biodiésel en dicha planta.

Tabla 12. Plantas en producción y en construcción para la producción de biodiésel en Colombia

| | Región | Empresas | Capacidad instalada | | Ubicación | Inicio de producción |
|-----------------------------------|----------|--|---------------------|--------------------|----------------------|----------------------|
| | | | Toneladas /año | Galones /año | | |
| En operación | Norte | Oleoflores S.A. | 60.000 | 18.180.000 | Codazzi | Noviembre de 2007 |
| | Norte | Odin Energy Ltda. | 36.000 | 10.908.000 | Santa Marta | Mayo de 2008 |
| | Oriental | BioD S.A. | 100.000 | 30.300.000 | Facatativa | Marzo de 2009 |
| | Norte | Biocombustibles Sostenibles del Caribe | 100.000 | 30.300.000 | Santa Marta | Marzo de 2009 |
| | Oriental | Aceites Manuelita S.A. | 100.000 | 30.300.000 | San Carlos de Guaroa | Julio de 2009 |
| | Central | Ecodiésel de Colombia S.A | 100.000 | 30.300.000 | Barrancabermeja | Junio de 2010 |
| En Preperación | Norte | Clean Energy S.A. | 36.000 | 10.908.000 | Barranquilla | Primer semestre 2010 |
| En Construcción | Oriental | Biocastilla S.A. | 18.000 | 5.454.000 | San Carlos de Guaroa | 2010 |
| Total capacidad instalada: | | | 550.000 | 166.650.000 | | |

Fuente: Productores de biodiésel y Fedepalma 2010

Dado que se busca también emplear las plantas existentes (Tabla 12) para la producción de los metil ésteres, se encuentra que las plantas en construcción y las proyectadas hacia el 2010 están situadas principalmente en la Zona Norte palmera, con una capacidad de producción de metil ésteres de alrededor de 186.000 toneladas por año (Arias, 2007).

Tomando en cuenta otros factores, como la facilidad y valor del transporte de materias primas del proceso hasta la planta, se analizó la ubicación de ésta en las ciudades de Bogotá, Bucaramanga, Santa Marta y Villavicencio o sus alrededores. Para ello, se usó el total del balance de masa realizado para el proceso por producto y los valores de fletes de transporte descritos en el decreto 2663 del 21 de julio de 2008, de acuerdo con el origen de la sustancia señaladas en la Tabla 13.

Tabla 13. Origen de materias primas para el proceso de producción de los MES

| Sustancia | Origen |
|--------------------------|---|
| Metil éster | Barranquilla/Santa Marta/Facatativa/San Carlos de Guaroa (Meta) |
| Metanol | Cartagena |
| Agua de proceso | Cada locación |
| Agua de servicios | Cada locación |
| Vapor de agua | Cada locación |
| Azufre | Cartagena o Barranca |
| NaOH | Barranquilla/Santa Marta |
| Oxígeno | Cada locación |
| Nitrógeno | Cada locación |
| Etilen glicol (servicio) | Medellín/Riohacha/Cartagena/Barranquilla |
| Peróxido de hidrógeno | Cartagena/Cúcuta/Buenaventura |
| NaClO | Buenaventura/Cartagena/Cali |

Con base en lo anterior se obtuvieron los resultados de costos de transporte que se muestran en la Tabla 14.

Dada la cantidad requerida para el sistema de deshumidificación del aire, el etilen glicol es la sustancia que más impacto tiene sobre el costo total de transporte de materias primas, tal y como se puede observar en la Tabla 14. Sin embargo, analizando tres eventos: total transporte con el total de etilen glicol (EG) requerido para el proceso anualmente, total transporte usando cambios trimestrales del EG, y un total de transporte sin el etilen glicol, se pudo ver que los menores costos de transporte se presentan para las ciudades de Bogotá y Santa Marta; en esta última y sus alrededores son representativamente menores.

Tabla 14. Relación de costo de transporte de materias primas según ubicación de la planta de producción de MES

| Ubicación Planta | Millones de US\$/año (Con total etilen glicol) | Millones de US\$/año (Cambio trimestral del etilen glicol) | Millones US\$/año (sin etilen glicol) |
|------------------|--|--|---------------------------------------|
| Bogotá | 108.363,01 | 40.919,07 | 2.981,86 |
| Bucaramanga | 125.235,45 | 48.352,70 | 5.106,16 |
| Santa Marta | 49.537,71 | 18.574,19 | 1.157,22 |
| Villavicencio | 140.348,87 | 52.892,29 | 3.697,98 |

Finalmente, según el precio del metro cuadrado para la construcción de la planta se ha determinado que la mejor ubicación corresponde al departamento de Magdalena, en cercanías a Santa Marta, dado que mientras que el precio del metro cuadrado en la zona franca de esa ciudad está entre \$180.000 y \$200.000 COP⁴, en la zona del Mamonal en Cartagena se acerca a los \$450.000 COP y en la zona franca bogotana a \$650.000 COP.

Parámetros de análisis usados para el análisis económico

Para el análisis económico se tuvieron en cuenta los parámetros relacionados en la Tabla 15, estimados a partir de índices dados por el DANE y otros definidos para los sectores de la palma y de los detergentes.

Tabla 15. Parámetros para el análisis económico

| GENERAL | | |
|-----------------------------|-------|-------------|
| Periodo de análisis | | Año |
| Semanas por periodo | | 52 |
| Periodos de análisis | | 20 |
| Impuestos o <i>Tax rate</i> | %/año | 16 |
| Tasa de retorno deseada | %/año | 30 |
| Vida económica del proyecto | Año | 10 |
| Valor de salvamento | % | 0 |
| Método de depreciación | | Línea recta |

⁴ Abreviación formal del peso colombiano.

| PARÁMETROS DE ESCALAMIENTO | | |
|---|---------------|--|
| Escalado del capital | %/año | 7 |
| Escalado de productos | %/año | 8 |
| Escalado de materias primas | %/año | 2,6 |
| Escalado de operación y mantenimiento | %/año | 7 |
| Escalado de servicios | %/año | 8 |
| PARÁMETROS DEL CAPITAL DEL PROYECTO | | |
| Porcentaje del capital para trabajo | %/año | 9 |
| PARÁMETROS DE COSTO DE OPERACIÓN | | |
| Suministros de operación | US\$/año | 25 |
| Cargos de laboratorio | US\$/año | 25 |
| Cargos de operación | %/año | 25 |
| Extras planta | %/año | 50 |
| Gastos generales y administrativos | %/año | 12 |
| PARÁMETROS DE OPERACIÓN DE INSTALACIONES | | |
| Tipo de instalación | | Instalación de procesamiento de productos químicos |
| Modo de operación | | Procesamiento continuo |
| Tiempo de puesta en marcha | Semanas | 20 |
| Horas de operación por periodo | Horas/Periodo | 8 |
| Tipo de fluidos de proceso | | Líquidos, gases y sólidos |

Los precios para las materias primas y subproductos empleados para el presente análisis fueron obtenidos de la base de datos de la ICIS (2009) y se muestran en la Tabla 16. Además, se consideraron US\$20/operador/hora y US\$35/supervisor/hora, como los costos de labor unitarios.

Tabla 16. Precios de materias primas empleados para el análisis de los procesos (ICIS, 2009)

| Materia prima | | Precio (US\$/kg) | |
|-----------------------|------------------|---------------------|--|
| Sustancia | Límites | Precio seleccionado | |
| Azufre | 0,24654-0,524 | 0,524 | |
| Etilen glicol | 1,367-1,764 | 1,433 | |
| Metil éster* | | 0,8552 | |
| Metanol | | 0,421 | |
| Peróxido de hidrógeno | 0,5401-1,1684 | 1,0913 | |
| NaOH | 0,390-0,8225 | 0,8225 | |
| NaClO | 0,2017-0,6050 | 0,605 | |
| HCl | | 0,3 | |
| Aceite de palma | | 0,5 | |
| Productos | | | |
| Sustancia | Precio (US\$/kg) | | |
| Metil éster | 0,71 | | |
| Glicerol | 0,1 | | |
| MES | Variable | | |

* Valor estimado incluyendo la sección de refinación de los metil ésteres. Para mayor detalle revise la sección de análisis económico para el proceso de sulfonación de los metil ésteres.

Por último, las características de los servicios empleados para los procesos en cuestión se presentan en la Tabla 17.

Tabla 17. Características de los servicios de proceso empleados para el análisis del proceso

| Características | Unidad | Agua refrigerante | Vapor de agua | Etilen glicol |
|---|--------|-------------------|---------------|---------------|
| Temperatura de entrada | °C | 23,8 | 164,3 | -101,1 |
| Temperatura de salida | °C | 35 | 164,3 | -101,1 |
| Presión de diseño | kPa | 345 | 689,5 | 101 |
| Transferencia de energía por unidad de masa | Cal/g | 11,1 | 493,7 | 115 |
| Costo por unidad | US\$/t | 0,0145 | 8,18 | 1,433 |

Características económicas del proceso de producción de metil ésteres

Se realizó el análisis con el fin de determinar el valor de venta del metil éster con el cual su producción a partir de aceite de palma es rentable usando el caso base antes descrito y los precios recientes de las materias primas. Con base en lo anterior se hizo un análisis de sensibilidad con respecto al efecto del costo de las materias primas en el precio final de los metil ésteres. Para esto se tuvo en cuenta los valores del precio de las materias primas (aceite de palma y metanol) y subproductos (glicerol) incluidos en la tabla 16, evaluando su efecto en el precio final del metil éster modificando el precio de cada material entre 0 y 1 US\$/kg. Este análisis se incluye en la figura 11. El costo óptimo de los metil ésteres se definió como aquel en el cual la TIR (Tasa interna de retorno del proceso) toma un valor superior a 30% (valor definido para el sector).

A partir de dichos resultados puede concluirse que el precio del aceite representa un mayor impacto sobre el precio final de los metil ésteres, mientras que el efecto del metanol y del glicerol son similares pero en sentido contrario, es decir, mientras que por un aumento de US\$1/kg en el precio del metanol se debe incrementar en US\$0,18/kg el precio final del producto, para el caso del glicerol una disminución en US\$1/kg de glicerol genera un aumento de US\$0,18 /kg de metil éster, lo que implicaría una diferencia cercana a US\$0,0039/kg en el precio final de los metil ésteres.

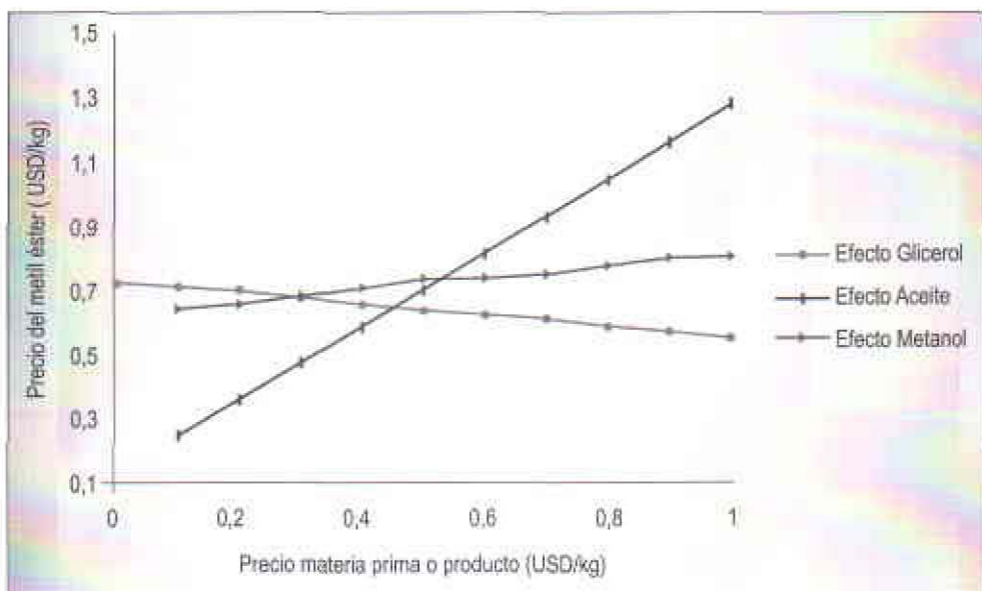


Figura 11. Resultados del análisis de sensibilidad de precio del metil éster con respecto al costo de las materias primas.

Dado que uno de los factores más importantes por tener en cuenta en cuanto a la factibilidad económica del proceso de producción de MES corresponde al costo de los metil ésteres, se decidió evaluar el proyecto para tres eventos relacionados con el valor de los metil ésteres: un sobrecosto del 20% con respecto al costo estipulado para los metil ésteres (US\$0,8552/kg metil éster), un sobrecosto de 50% (US\$1,069/kg metil éster) y un valor similar al de los alquil bencenos (US\$1,4/kg metil éster), materia prima de los surfactantes de mayor uso industrial (LAS). Las tres alternativas se consideran con el fin de ver el efecto del costo de los metil ésteres en el precio final de los MES y de esta forma poder hacer una comparación con respecto a los costos de los otros productos surfactantes existentes en la actualidad.

Como resultado de dicho análisis, se obtuvo que el valor mínimo de venta de los MES para un costo de los metil ésteres de US\$0,8552/kg, es de US\$1,27/kg; para un costo de US\$1,069/kg, de US\$1,43/kg, y para uno de US\$1,4/kg, de US\$1,66/kg.

Mientras que el valor designado para la venta de los LAS es de US\$2,1/kg (Aparicio, 2008) y dado que se evaluó el proceso de producción de los MES usando el precio correspondiente a la materia prima de producción de LAS (1,4 US\$/kg de materia prima) para los metil ésteres, se encontró que el costo final de los MES es significativamente menor que el de los LAS, haciéndole una alternativa mucho más llamativa si se tienen en cuenta otras propiedades ventajosas, como su biodegradabilidad y tolerancia a aguas duras.

Sin embargo, debido a algunas suposiciones que se han realizado a lo largo del presente análisis y los errores involucrados en la simulación que no han sido cuantificados, deben realizarse otros análisis que respalden esta conclusión. Aun así, a partir de la presente evaluación fue posible observar que a pesar de que el proceso de producción de metil ésteres sulfonados requiere de una gran cantidad de etapas, obteniendo un producto de muy buenas características, el costo final de venta de dicho producto será comercialmente competitivo.

Segunda parte

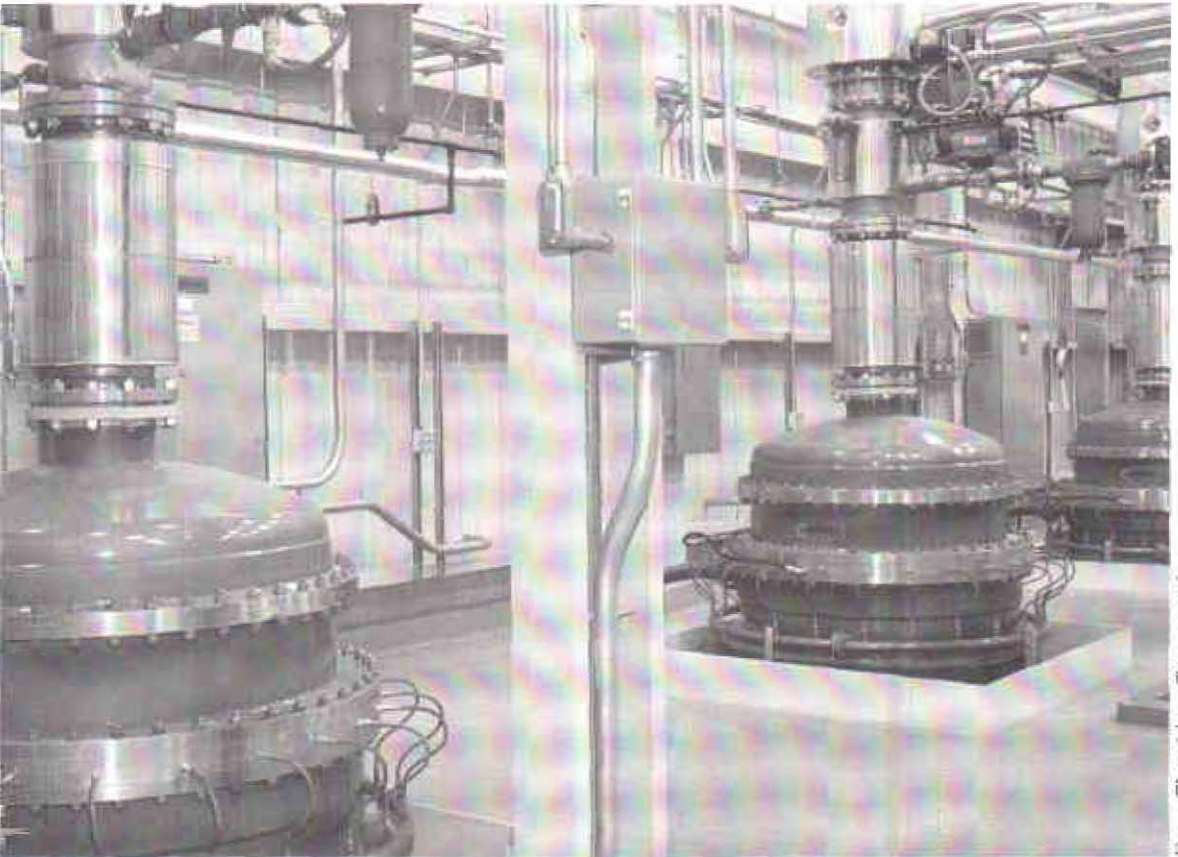


Foto: Chemithon Corporation

Descripción del proceso
de producción de MES

Acondicionamiento o refinación de los metil ésteres

Una de las impurezas de mayor impacto en el producto final del metil éster sulfonado corresponde a las disales, debido a que afecta su estabilidad y disminuye propiedades como su detergencia. Su formación se ve favorecida por la existencia de enlaces insaturados en las cadenas del producto que se ha de sulfonar, al mismo tiempo que por excesos de temperatura durante la sulfonación de los metil ésteres (principalmente). En consecuencia, corrientes de metil ésteres con un alto contenido en metil ésteres de ácidos oleico y linoléico en particular deben pasar por un pretratamiento previo a la sulfonación, con el fin de lograr una corriente con un índice de yodo con un valor menor de 0,5 (De Groot, 1991).

Existen tres posibles tratamientos para el acondicionamiento de los metil ésteres obtenidos del aceite de palma, los cuales se pueden usar de forma independiente o combinada para cumplir los requerimientos de la corriente de metil éster: destilación molecular, cristalización, hidrogenación.

Destilación o fraccionamiento

Por lo general, este procedimiento consta de tres etapas convencionales: prefraccionamiento, fraccionamiento de C16 y fraccionamiento de C18. Su fin es generar tres corrientes, cada una rica en metil ésteres con una cadena de determinada longitud y uso. De esta forma, mientras que la corriente de C18 es empleada para biodiésel dado que es rica en metil éster de ácido oleico (insaturado), la corriente rica en C12-C14 (obtenida como destilado en el prefraccionamiento) se emplea para la industria cosmética, y la rica en metil ésteres de cadena C16 para la elaboración de MES, por su bajo índice de yodo. Aun así, estos metil ésteres que van a sulfonarse requieren ser hidrogenados para lograr el parámetro requerido del índice de yodo.

La patente 7,064,223 de Estados Unidos (Heck, 2006), propone un sistema de tres etapas con el fin primordial de obtener metil éster de ácido oleico puro. La primera etapa busca remover el metil palmitato existente. Para ello se alimenta la corriente a una temperatura cercana a la de ebullición, en una etapa entre la sección de sublimación y la de despojamiento. Usando una columna empacada, temperaturas entre 160 y 200 °C y presiones entre 10 y 25 mbares, se obtiene una corriente por livianos entre 95 y 99% en metil palmitato, y una de fondos entre 70 y 75% en metil oleato. La segunda etapa se usa para remover el resto del metil palmitato remanente en la corriente de fondos. Se usa una temperatura entre 200 y 230 °C y presiones entre 10 y 15 mbares. Con ello se obtiene una corriente de fondos con una composición entre 70 y 75% en metil oleato. Por último, una tercera etapa con temperaturas entre 200-230 °C y presión de 10-25 mbares se lograría obtener una corriente al 85% en metil oleato.

Este sistema permite obtener fracciones de C8-C10, C12-C14 y C16-C18. Está compuesto por una o varias columnas empacadas con sus respectivos sistemas de condensado y rehervido, manteniendo las condiciones apropiadas para el mejor aprovechamiento del calor y los servicios (vapor o agua de enfriamiento). Aunque es una metodología muy efectiva para la separación de los metil ésteres, es costosa y presenta altas pérdidas en rendimiento (Mitchell, 2008).

Cristalización

Mediante este proceso es posible separar los ácidos grasos saturados de los no saturados de igual número de carbonos, como resultado de la marcada diferencia en sus puntos de solidificación, la cual no es evidente entre sus puntos de ebullición, lo que dificulta la separación por destilación fraccionada. La cristalización es un proceso de separación termo-mecánico donde sus fracciones resultantes tienen diferentes propiedades químicas y físicas.

En 2007 Benavides y colaboradores implementaron a escala de laboratorio un proceso de fraccionamiento del biodiésel de aceite de palma mediante cristalización inducida por enfriamiento. Ellos llevaron a cabo el fraccionamiento en una cámara de separación, donde se llevó la muestra a tres diferentes temperaturas, 14, 15, y 16 °C, y se iban reteniendo los cristales a medida que iba disminuyendo la temperatura durante el tiempo de prueba, el cual fue 6, 12 y 24 horas. La separación del líquido se logró drenando parte del líquido por un tubo inferior en el cual había una malla antes de la válvula de salida.

Se encontró que a medida que aumentaba el tiempo de estabilización de los cristales y disminuía la temperatura de enfriamiento, disminuía el contenido de ésteres metílicos de ácido palmítico y aumentaban los de ácido oleico. De esta forma, considerando las condiciones extremas evaluadas de 14 °C y 24 horas de estabilización, se logró una disminución en el punto de nube de 6 °C (el valor inicial para el biodiésel correspondía a 16 °C) y una reducción en la cantidad de metil ésteres saturados de 5,29% sin alterar las características combustibles del biodiésel.

Sistemas de cristalización. El fraccionamiento de las grasas a nivel industrial se realiza por tres vías: fraccionamiento con detergente, fraccionamiento con solvente o fraccionamiento seco. El primer método lo patentó Lanza en 1905 y consiste en la adición de detergente a los cristales para que sean transferidos a la fase acuosa y sean fácilmente separables por centrifugación. El fraccionamiento por solvente consiste en, previo a la cristalización, disolver las grasas en un solvente como acetona o hexano. Consecuentemente, los cristales son separados por filtración y las fracciones recuperadas por evaporación del solvente. Este proceso tiene la gran desventaja de

emplear sustancias adicionales que posteriormente se convierten en residuos que contaminan el ambiente e incrementan los costos del proceso. El último proceso de cristalización, fraccionamiento seco, no requiere la adición de sustancias adicionales y consiste en un enfriamiento controlado del aceite fundido, seguido de una filtración (Kellens, 2007).

Igualmente, la industria utiliza diferentes tipos de cristalizadores según las características de la materia grasa a cristalizar y los requerimientos del producto final, así: (i) Según la forma de generar la sobresaturación se clasifican en cristalizadores de evaporación, de enfriamiento, de vacío, de reacción y de *salting out* y (ii) Según la forma de suspender los cristales en crecimiento pueden ser de magma circulante, de licor circulante, de superficie raspada y de tanque. Para el caso de los metil ésteres, la opción de mayor uso corresponde a cristalizadores de tanque con enfriamiento, dado que la solubilidad de los cristales aumenta con la temperatura. No obstante, las tecnologías desarrolladas para los cristalizadores han avanzado de manera importante y se han desarrollado sistemas concéntricos, que aumentan la eficiencia de cristalización al maximizar el área de contacto entre la sustancia y el sistema de enfriamiento.

Por su parte, el sistema de filtrado se compone principalmente por filtros prensa acoplados con determinado tipo de membranas. A partir de este sistema es posible obtener una fracción saturada compuesta por cadenas de C16-C18 (fracción sólida), y una fracción insaturada de compuestos con cadenas como C18:1, C18:2 y C18:3. La ventaja de este sistema es que, a pesar de presentar pérdidas de rendimiento, es muy efectivo y no tan costoso como la destilación, lo que permite obtener fracciones que para el caso del biodiésel (fracción insaturada líquida) se caracterizan por tener muy buenas propiedades de flujo en frío (Mitchell, 2008).

Hidrogenación

Este procedimiento consiste en introducir hidrógenos a la cadena del ácido graso para eliminar los enlaces insaturados de las sustancias existentes en ella. Se realiza de forma discontinua o semicontinua con el uso de catalizadores, generalmente de níquel. De igual manera, puede practicarse previa o posteriormente a la formación de metil ésteres. En particular, se hace después del fraccionamiento de los metil ésteres (por destilación y cristalización), con el fin de lograr que el producto cumpla con las especificaciones comerciales y de proceso requeridas.

Varios estudios relacionados con la hidrogenación de metil ésteres se han llevado a cabo tomando en cuenta las características de dicho proceso y las propiedades finales del producto. Algunos, como el de Jonker y colaboradores (1998), han estudiado la química de la hidrogenación de metil ésteres monoinsaturados para un rango de presiones entre 0,02 y 0,5 MPa, y temperaturas entre 333 y 443K.

Proceso de sulfonación de los metil ésteres

Los factores físicos y químicos que influyen en la sulfonación de los metil ésteres son los siguientes:

Agentes de sulfonación

El agente sulfonante corresponde a aquella sustancia que se usa para transferir el grupo sulfónico ($-\text{SO}_3$) a la molécula de metil éster. Hacia 1860 el ácido sulfúrico era el único agente sulfonante conocido, pero con el tiempo otros agentes fueron descubiertos aunque el ácido sulfúrico y el óleum fueron los más utilizados por su bajo costo y aplicabilidad. A continuación se describen las principales características de los agentes sulfonantes empleados en la industria.

Ácido sulfúrico comercial (98%). Se caracteriza por su baja reactividad y se emplea un calentamiento bajo condiciones del azeótropo⁵ para separar el agua. Además, es usado principalmente para la sulfonación de compuestos aromáticos (Kirk-Othmer, 1980).

Solución de ácido sulfúrico con 22% de anhídrido sulfúrico disuelto (óleum al 20, 30 y 65%). Este es un agente de amplio uso para la producción de pigmentos y detergentes. Se caracteriza por su alta reactividad y por presentar reacciones gobernadas por el equilibrio (Kirk-Othmer, 1980).

Ácido clorosulfónico, fluorosulfónico y aminosulfónico. Este tipo de agente se caracteriza por ser de bajo costo. Se emplea en cantidades estequiométricas por su reactividad, pero tiene desventajas como su alto poder corrosivo y su reactividad ante el ácido que se genera entre el hidrógeno y el halógeno, ocasionando precipitados (Kirk-Othmer, 1980). Se usa principalmente para la sulfonación de pigmentos y alcoholes.

Trióxido de azufre líquido o gaseoso. Se introdujo su uso hacia 1947 y se caracteriza por su alta reactividad (controlada por mezclas cercanas al 8% con SO_2 líquido, nitrógeno o aire seco), eficientes requerimientos de manejo y procesamiento, y por su poder de oxidación y combustión. Es el agente de mayor uso para la fabricación de detergentes (Kirk-Othmer, 1980). Puede emplearse tanto en fase gaseosa como en fase líquida, aunque la gaseosa es la más utilizada para la sulfonación

⁵ Hace referencia a las condiciones de temperatura y presión para las cuales la composición de ácido, tanto en la fase líquida como en la gaseosa, son iguales.

de productos orgánicos, debido a que permite un mejor manejo de la reactividad del agente sulfonante, más aún cuando el trióxido de azufre en fase líquida es un gran agente oxidante. Como consecuencia de la rapidez de las reacciones realizadas usando trióxido de azufre, éstas son descritas como inmediatas o gobernadas por la difusión. La reacción de sulfonación es de tipo exotérmico, con energías de reacción entre 35 y 40 kcal/g-mol (Knaggs, 2004). El SO_3 se obtiene de quemar azufre para generar dióxido de azufre, oxidar de forma catalítica sobre V_2O_5 del SO_2 , y vaporizar el SO_3 o a partir de óleum.

Existen otros agentes sulfonantes que aunque conocidos no son usados en cantidades grandes como los anteriores. Son: el dióxido de azufre en presencia de gas de cloro (para clorosulfonar hidrocarburos parafínicos), dióxido de azufre con oxígeno (para la sulfoxidación de hidrocarburos parafínicos), sulfito de sodio (para la sulfonación de cloruros de alquilo), bisulfito de sodio (para sulfonar olefinas conjugadas como los succinatos y ligninas) e hidroperóxido bisulfito en estado gaseoso o sólido (para sulfonar fracciones parafínicas de petróleo) (Kirk-Othmer, 1980).

Concentración del agente de sulfonación

La reacción se detiene cuando se alcanza una determinada concentración de SO_3 , la cual es diferente para cada compuesto que se desea sulfonar. Por ello se debe incorporar una gran cantidad de SO_3 para desplazar la reacción hacia los productos.

Temperatura de reacción

Al aumentar la temperatura de reacción se aumentan la velocidad y el grado de sulfonación. Un exceso puede generar polisulfonación, que puede regularse con la concentración de agente de sulfonación. También influye en la orientación del grupo sulfónico

Catalizadores y coadyuvantes

Influyen la orientación del grupo sulfónico o manipulan la velocidad de reacción. Generalmente comprenden sales o compuestos de mercurio, óxidos y sales de vanadio, carbonatos alcalinos o piridinas, ácido bórico y trifluoruro de boro. Sin embargo, no se utilizan para la sulfonación de los MES.

Además de ellos, como el sistema más empleado hoy día corresponde al reactor de capa descendente, otras características como el grado de mezcla de las fases, la velocidad de la corriente gaseosa, el espesor de la capa de agente orgánico y la digestión del producto del reactor son muy importantes en el control final del proceso de sulfonación, dado que garantizan el grado de sulfonación del producto y sus características físicas y químicas.

Procedimientos para la sulfonación de compuestos orgánicos

Los siguientes son los procedimientos principales para la sulfonación:

Tratamiento directo con anhídrido sulfuroso

Este ha sido un campo de estudio en los últimos años y se ha encontrado una gran aplicabilidad en la preparación de alcanosulfonatos (proceso de sulfocloración). Para ello, se pone en contacto al anhídrido sulfuroso, cloro y el alcano en presencia de un catalizador (luz) para así formar los cloruros sulfonílicos (Descalzi, 2007).

Sulfonación con óleum

Es el principal procedimiento empleado para sulfonar los aceites de petróleo, dado que la coloración de los productos no es mala. Consiste en poner en contacto en varias etapas el aceite con el óleum a temperaturas entre 60-65 °C. Luego de cada etapa se separan las fases (superior: ácido sulfónico-aceite remanente; inferior: lodo ácido de coloración verdosa) usando la gravedad o centrifugación. La fase superior se neutraliza con soda cáustica, se extrae con alcohol isopropílico y se purifica por medio de desalinización para finalmente extraer los aceites sulfonados del medio de solventes, cuyo fin primordial es reducir la viscosidad del sistema.

Este proceso es de carácter continuo y requiere de un sistema con hojas de raspado a alta velocidad en una unidad enchaquetada que contiene un sistema de inyección de gases. Otra alternativa es el contacto centrífugo; sin embargo, el primer sistema es el más usado. Al comienzo se trataba de un sistema por lotes que se empleaba para sulfonar el dodecibenceno, pero con el tiempo se fueron diseñando sistemas continuos. Compañías como Procter & Gamble, y Chemithon & Ballestra han patentado sistemas continuos, que para el caso de la primera consiste en dos ciclos para los cuales el material por sulfonar y el óleum se agregan a una corriente de ácido sulfónico. En seguida se pasa la corriente por un intercambiador de calor y finalmente se pasa a una zona de digestión.

Tratamiento con trióxido de azufre (SO₃)

Este proceso requiere de un gran cuidado ante el riesgo de explosión y la producción de subproductos que afectan representativamente la solubilidad final del producto. Ello puede hacerse tanto en estado líquido como gaseoso (Kirk-Othmer, 1980), como se explica a continuación:

SO₃ con SO₂ líquido como solvente. Se emplea el SO₂ a temperaturas cercanas a -10 °C, para lo cual actúa como autorrefrigerante y solvente. Pueden usarse, sin

embargo, otros solventes como pentanos, hexanos, cloruro de metileno y fluorocarbonados. La productividad de la reacción hace del SO_2 la mejor opción.

SO_3 gaseoso. Se emplea en mezclas al 2-8% con aire seco con el fin de controlar la reacción y el color del producto. Para una producción en lotes se usa un reactor enchaquetado, con baffles, agitación (evita sobrecalentamiento y ayuda al control de la reacción) y sistema de enfriamiento. Este sistema se usa a la más alta temperatura posible para mantener la estabilidad de color del ácido al mismo tiempo que ello determina la viscosidad del producto y las dimensiones del intercambiador de calor.

Tecnologías disponibles para la sulfonación

Este proceso se puede llevar a cabo en forma discontinua (lotes) o continua, así:

Procesos discontinuos

Para este sistema, la manera de mezclar e introducir los reactivos dentro del reactor depende principalmente de las características físicoquímicas del componente que se ha de sulfonar. Asimismo, hay una relación entre la concentración de SO_3 y su actividad de sulfonación de forma que si existe la formación de agua se debe esperar que la velocidad de la reacción disminuya gradualmente. Si ello no ocurre, simplemente la reacción se detendrá de acuerdo con la concentración de SO_3 o ácido sulfúrico en el medio (Kirk-Othmer, 1980).

Para evitar efectos generados por el agua, se emplea anhídrido sulfúrico u óleum para reemplazar al ácido, se extrae el agua a lo largo del proceso, o se realiza una destilación azeotrópica del producto obtenido. Para el caso particular del óleum, cuando se agrega al mismo tiempo que el componente por sulfonar sobre un medio ácido de un flujo de subproductos, permite la eliminación de agua y la fácil formación de anhídrido sulfúrico disuelto (Kirk-Othmer, 1980).

Un ejemplo de este tipo de procesos es la sulfonación de Jergens que se caracteriza por no usar solventes y porque la sustancia orgánica se mezcla con el agente sulfonante gaseoso (SO_3) en una unidad de Venturi. Este reactor posee un sistema de refrigeración a través de una línea de recirculación.

Procesos continuos

Este tipo de procesos deben emplearse cuando la sustancia que se ha de sulfonar sea volátil, cuando la reacción sea rápida o cuando requiere una alta producción, pues tiene la ventaja de generar una mayor producción, facilitar el control y aumentar la calidad bajo costos considerables de inversión (Kirk-Othmer, 1980).

Una alternativa corresponde al uso de seis reactores en cascada para los cuales se bombea óleum con la materia prima al primer reactor que tiene un sistema de

enfriamiento, al igual que el segundo, mientras que los demás reactores presentan un sistema de calefacción. Se asegura el tiempo de residencia en los reactores por medio de los flujos de recirculación entre reactores (Kirk-Othmer, 1980).

Otra metodología que ha sido implementada hace referencia al sistema propuesto para sulfonar grasas y aceites. Este sistema consta de un reactor de capa descendente compuesto por una sección superior en la que desemboca la materia prima para sulfonar. Dicha sustancia cae por unas rendijas formando una capa fina en las paredes internas de un tabique enchaquetado que se encuentra bajo la sección inicial. Al mismo tiempo, se pulveriza sobre la película de material el agente de sulfonación por medio de una boquilla con ácido sulfónico. Finalmente, el producto se recupera en un plato colector ubicado en el borde interior del tabique. La ventaja de este sistema es que se consigue una mezcla efectiva con cantidades normales de agente sulfonante. Existen varios diseños que se han implementado en plantas industriales y siguen esta metodología:

Reactor rotativo. La materia prima por sulfonar se alimenta entre un estator fijo y un rotor ubicados en la parte inferior. Dicho rotor tiene una superficie con aletas que cumplen la tarea de remover el producto mientras que para mantener la temperatura de reacción, tanto el rotor como el estator tienen un sistema de refrigeración. Para este sistema se emplea anhídrido sulfúrico como agente sulfonante con aire seco, con el fin de controlar la velocidad de reacción y la concentración. Se prefiere que el material del equipo sea en acero inoxidable 316 debido al efecto corrosivo de los ácidos sulfúricos diluidos. Este sistema ha sido modificado por varias compañías con el fin de satisfacer las necesidades industriales. A continuación se muestran algunos de los sistemas disponibles comercialmente (Kirk-Othmer, 1980).

1. *Reactor de sulfonación continua de Chemithon.* Usa el rotor antes descrito para generar la capa de sustancia orgánica por sulfonar. Permite altas temperaturas y altas velocidades de flujo de gas y, por tanto, cortos tiempos de residencia. El reactor también es enchaquetado. Comprende asimismo el enfriamiento con la corriente preenfriada del producto en reciclo. La unidad central del sistema es un reactor de capa descendente en el cual se ponen en contacto los metil ésteres (producto por sulfonar) con un flujo gaseoso de trióxido de azufre. Este gas proviene de un sistema que lo genera a partir de azufre fundido.

El producto proveniente del reactor pasa por un ciclón que separa la fase gaseosa de la fase líquida, la cual se compone principalmente de ácido sulfónico de metil ésteres (MESA). Dicha corriente líquida se hace pasar por un digestor en el cual se completa la sulfonación con ayuda de altas temperaturas.

2. *Reactor de sulfonación isotérmica de Lion.* El sistema propuesto por esta compañía es principalmente para sustancias muy sensibles al calor; es similar al propuesto por Chemithon; sin embargo, se caracteriza porque una corriente de gas inerte se introduce de forma paralela dentro del reactor con el fin de controlar fácilmente la reacción.
3. *Reactor de sulfonación continua de The Berol.* Se alimentan los compuestos orgánicos y el agente sulfonante gaseoso por el fondo del reactor. Los compuestos suben gracias a la rotación del eje central y la velocidad del gas. Al ascender, pasan por una sección anular y llegan a un sistema de separación ciclón en el cual se separa la fase gaseosa de los ácidos orgánicos.

Reactor multitubo laminar o de capa descendente (FFR). En este sistema el agente sulfonador entra por un alimentador central a cada uno de los tubos del reactor. La materia prima ingresa a presión por la parte superior, mientras su caudal es calibrado de manera que se distribuya a lo largo del perímetro del tubo. Así, la reacción se va desarrollando de forma ascendente mientras que la temperatura se mantiene mediante el sistema de refrigeración, teniendo en cuenta que su diseño estructural es el mismo que el de un intercambiador de tubos y coraza vertical, y que la relación superficie a volumen de la película de sustancia por sulfonar es alta, lo que ocasiona una rápida remoción del calor generado por la reacción (Baker, 1977; Kanichiro, 2006). Este reactor, se caracteriza por el fenómeno de difusión del agente sulfonante (que en la actualidad es SO_3 principalmente) en la capa de sustancia orgánica que se ha de sulfonar (Roberts D., 2003).

Este es el principal sistema usado en la actualidad para la sulfonación de los metil ésteres. Como característica general se puede mencionar que el patrón de flujo es turbulento por la velocidad de flujo del agente sulfonante, lo que causa que el agente sulfonante gaseoso se absorba en la interfase gas-líquido, dando paso a gradientes de concentración tanto a nivel radial como axial. Estos gradientes a lo largo del reactor también se dan con la temperatura, de forma que se alcanza una temperatura máxima en la interfase gas-líquido cerca a la parte más alta del reactor y se generan variaciones en la viscosidad de la película, propiedad también afectada por el grosor de la capa de sustancia por sulfonar, que adquiere efectos de turbulencia. Por último, vale decir que comercialmente se consiguen reactores de este tipo bajo la especificación de una corriente de agente sulfonante de SO_3 al 3-6% (en volumen) con velocidades desde 33 m/s hasta 70 m/s (Baker, 1977)

Así mismo, el estudio de este tipo de reactores se ha centrado en el diseño y el análisis mediante el modelamiento matemático. Johnson y Crynes (Johnson, 1974), propusieron el primer modelo en el que asumen quimisorción del agente sulfonante

SO₃ en la interfase gas-líquido gobernada por la resistencia de la fase gaseosa. Más adelante, Davis y colaboradores. (1973) introducen al modelo los balances de masa a nivel micro en la capa líquida. Luego Yih y Liu (1982), Gutiérrez (1988) y Dabir (1996), dieron paso a la suposición de la difusión en un estado turbulento inducido por la corriente gaseosa de SO₃. Posteriormente nacieron modelos que incluyen la transportabilidad en la fase líquida, pero ante la dificultad de describir empíricamente la misma, los modelos eran pobres en sus predicciones. Finalmente, modelos basados en la viscosidad dieron una nueva perspectiva ante el fenómeno en cuestión, llegando como último paso a una forma del balance de Maxwell-Stefan (Talens, 1996).

El sistema de reactor de capa ha sido modificado por varias compañías según sus intereses para mejorar las propiedades del producto obtenido y favorecer las condiciones de proceso. A continuación se nombran algunos diseños desarrollados:

1. *Reactor continuo de capa descendente de Stepan*. Corresponde al diseño antes mencionado de reactor multitubular, para el cual el producto que se ha de sulfonar cae por las paredes internas de los tubos rodeados por un fluido enfriante, mientras que una válvula dispersa el gas de SO₃ por el interior de los tubos con la velocidad necesaria para generar un flujo turbulento en la caída del compuesto. Estas unidades son diseñadas para producciones entre 4.500 y 50.000 toneladas métricas (Stein y Baumann, 1975).
2. *Reactor de sulfonación continua de capa descendente de Ballestra*. Este sistema (Sulphurex F) posee varios tubos largos de bajo diámetro por cuyas paredes se forma la capa de la sustancia por sulfonar. Su configuración es como la de un intercambiador de calor. Asimismo, a esos tubos se alimenta el agente sulfonante gaseoso que generalmente corresponde a SO₃. La unidad requiere de los equipos necesarios para mantener proporciones iguales y equivalentes dentro de cada tubo del reactor. Además, el haz de tubos tiene un enchaquetamiento que permite el manejo de la temperatura de reacción.
3. *Reactor de capa descendente de Chemithon*. Está compuesto por una sección de reacción en capa (para un tiempo de residencia entre 10 y 15 segundos) y un sistema de recirculación compuesto por un intercambiador de calor y una bomba de recirculación. La sección de reacción en capa descendente está compuesta por dos cilindros concéntricos en donde la capa de sustancia orgánica se desliza por las paredes comunes internas de los cilindros. Con el fin de mantener la temperatura dentro del reactor, el sistema posee un enchaquetado. Algunas modificaciones se han planteado agregando un ciclo de separación de los gases del producto o un sistema de atomización de la materia orgánica a sulfonar (De Groot, 1991).

4. *Reactor de sulfonación continua de Mazzoni.* Este sistema corresponde a un reactor multitubular con una cámara superior por la cual se va alimentando la capa interna de sustancia orgánica de los tubos. Otra cámara está dispuesta para la alimentación del agente sulfonante (SO_3 gaseoso) que pasa por la parte interior de los tubos. Una tercera cámara es necesaria para alimentar aire seco con el fin de regular la caída de presión por los tubos. Como resultado, se logra minimizar el sobrecalentamiento local, mantener una distribución de reactivos dentro de los tubos sin limitaciones en la caída de presión y controlar fácilmente las condiciones de reacción (Kirk-Othmer, 1980).
5. *Reactor de sulfonación de capa descendente de Allied.* Está compuesto por cilindros concéntricos en acero inoxidable con un sistema de refrigeración con agua. Tiene una sección diseñada para que, por medio de bombeo, se mantenga la capa de sustancia orgánica en la sección de reacción. El agente sulfonante gaseoso (preferiblemente SO_3), se alimenta por la parte superior para que fluya entre los cilindros concéntricos y entre en contacto con la capa de sustancia orgánica que está en movimiento, de forma que al llegar al fondo del reactor ya se haya completado la reacción. Así mismo, se maneja la temperatura de la reacción dado que la capa de sustancia orgánica está en contacto continuo por la pared con el sistema de enfriamiento. Por último, el gas remanente se separa en productos sulfatados y ácido sulfónico (Kirk-Othmer, 1980).
6. *Reactor de sulfonación continua de Lever Brothers.* Presenta un flujo de dos tipos: ascendente en la primera sección y descendente en la segunda. Existe una diferencia entre el diámetro de ambas secciones, por lo cual el grado de reacción para cada una de ellas es diferente. Asimismo, el grado de mezcla se logra de acuerdo con la viscosidad del fluido en cada sección (Kirk-Othmer, 1980).

Otros sistemas

Aunque la mayoría de procesos emplean los diseños descritos, existen otras configuraciones diseñadas para el mismo fin. Por ejemplo:

1. *Sistema multietapas de Ballestra.* Corresponde a un sistema de sulfonación mediante dos o más CSTR (con baffles, enchaquetamiento e impeller de turbina para dispersar el gas) organizados en cascada, acoplado a un sistema generador de SO_3 gaseoso al 7-8% por quemado de azufre. Se alimenta la sustancia orgánica al primer reactor mientras que el SO_3 entra a cada reactor paralelamente en forma controlada. La sustancia orgánica pasa de un reactor al otro por desbordamiento

generado por la gravedad, mientras que al último reactor se alimenta dicha sustancia por recirculación. El gas excedente de cada etapa sale por la parte superior de cada reactor. Este sistema multietapas tiene la ventaja de que facilita la transferencia de calor provocado por la reacción, dado que los cambios de viscosidad de la mezcla no son representativamente altos, al mismo tiempo que permite obtener tiempos de residencia bajos.

2. *Reactor de sulfonación continua de Stratford.* Este es un sistema cerrado en el que se dosifica la sustancia orgánica y se introduce en la sección del agente sulfonante gaseoso SO_3 . Posee otro dosificador cuyo fin es permitir el contacto de las fases líquido-gas o líquido-líquido.
3. *Reactor de capa en caída con pared corrugada.* Algunos estudios han demostrado que este tipo de reactor favorece la transferencia de masa y energía, lo que le daría una ventaja frente a los de capa común. Se caracteriza porque posee baffles anulares (pueden también distribuirse en forma de espiral) en su pared interior. Los baffles se disponen de tal forma que no se genere ningún tipo de estancamiento del líquido o gas reaccionante. Su descripción más en detalle se encuentra en la patente francesa No. 2 416 209 del 31 de agosto de 1979, a nombre de Luigi Perani (Stein y Baumann, 1975).

Finalmente, el producto de estos procesos se deja en un digestor para su homogenización, luego de la cual se forma el ácido sulfónico respectivo. Finalmente, para preparar el tensoactivo, se debe neutralizar el producto.

Etapas de purificación del metil éster sulfonado

Luego de sulfonar los metil ésteres se requiere eliminar todas aquellas impurezas que se hayan generado, ya sea por los reactivos remanentes de la sulfonación o por reacciones paralelas a las deseadas. Es por ello por lo que se hace necesario blanquear el producto y neutralizarlo, para mantener sus propiedades surfactantes.

Blanqueamiento

Esta etapa es necesaria para cumplir con los estándares de calidad de los surfactantes aniónicos, debido a la existencia de cadenas insaturadas o grupos OH alcohólicos que generan productos de coloración en el producto final de los MES, como se demostró en las investigaciones de Yamada y colaboradores (1996). Dicho procedimiento se realiza en dos etapas: en la primera, se agrega peróxido de hidrógeno al 50% por 20 minutos a temperaturas entre 60 y 70 °C. En consecuencia, y debido a

la acidificación del medio, se genera la hidrólisis de las moléculas del producto. Por ello es necesario neutralizar el producto después de este tratamiento. La segunda etapa consiste en añadir hipoclorito de sodio al 0,5-1,5% para completar el blanqueamiento del producto a temperaturas entre 50 y 70 °C y un tiempo cercano a dos horas. Con ello se logra obtener un producto con un Klett entre 50 y 70 (De Groot, 1991)⁶.

Neutralización

Dada la importancia del pH en esta etapa, los factores más importantes para tomar en cuenta corresponden a la velocidad de alimentación del agente neutralizante (NaOH generalmente), la medida y control del pH en el tiempo. Con base en lo anterior existen algunos sistemas disponibles en la industria.

Sistema de tanque agitado de Ballesta. Corresponde a un reactor con sistema de enfriamiento ubicado en la parte final de una cascada de reactores: los primeros cuatro corresponden al sistema de sulfonación, el siguiente al de envejecimiento o estabilización, luego uno de hidrólisis y finalmente el de neutralización. El ácido sulfónico se alimenta cerca al mezclador mientras que la base se alimenta en otro sector con el fin de evitar efectos corrosivos debido a cambios bruscos de pH. El tiempo de residencia promedio para la pasta en neutralización es de aproximadamente 15 minutos. Este sistema puede considerarse como un "reactor de recirculación interna" (De Groot, 1991).

Sistema de doble etapa de Ballesta. Permite el 95% de la neutralización en la primera parte usando una gran cantidad de agente neutralizante, mientras que se completa la neutralización en un segundo reactor con agitación en cascada con el primero. La primera etapa está compuesta por el reactor agitado, un intercambiador de calor y una bomba de recirculación. La segunda, por un reactor agitado con enchaquetamiento. Asimismo, la dosificación del agente neutralizante se realiza en la primera etapa; sin embargo, puede añadirse también en la segunda para corregir cualquier defecto en el pH (De Groot, 1991).

Sistema de neutralización de MM, Chemithon y Masón. De Groot (1991) trata los tres sistemas al mismo tiempo al considerar que sus características son similares. Estos sistemas se componen de una bomba de rendimiento variable, de un intercambiador de calor de tubos y coraza, y un homogenizador. La bomba opera

⁶ El color Klett es un sistema experimental de determinación del color de una solución. Se utiliza comúnmente para determinar la coloración de soluciones de agentes surfactantes como LAS y BAS. Se usa la escala de colorimetría fotoelectrónica de Klett-Summerson.

entre 1 y 3 bares, el intercambiador opera con una diferencia de temperaturas entre el agua enfriante y la pasta de cerca de 20 °C, y el homogenizador, dependiendo del diseño, corresponde a una bomba centrífuga o un sistema con mezclador mecánico.

Secado

Aunque no es una etapa obligatoria dentro del proceso, retirar el agua evita problemas de hidrólisis en el producto final; no obstante, un buen control sobre el pH final del producto es suficiente para mantenerlo en buenas condiciones. Uno de los sistemas dispuestos en la industria pertenece a Chemithon. Este combina un destilador flash con un sistema de calentamiento en dos fases, con el fin de generar un producto sólido seco con determinadas especificaciones de composición. El mismo se ha denominado como Turbo Tube Drier® (TTD) y es aplicable al secado de diferentes surfactantes aniónicos como los LAS, sulfatos de alcoholes grasos (FAS), alfa olefinas sulfonadas (AOS) y MES. El funcionamiento de este sistema consiste en un precalentamiento del material por secar, para aumentar su presión de vapor pero previendo una evaporación por medio del control de la presión compuesto por un sistema de inyectores. Luego, por un mecanismo de orificios se crea un flujo en dos fases para posteriormente pasar al sistema de tubos, los cuales se calientan con vapor, de forma controlada. Las dos fases generadas pasan a un separador final en donde los vapores se condensan en un sistema anexo mientras que la pasta semisólida pasa a un sistema granulador o generador de hojuelas para su almacenamiento final.

Por otro lado, por mucho tiempo se ha empleado el sistema de secado por aspersión, que consiste en poner en contacto gotas del producto semisólido con una corriente de gas caliente. Para ello se requiere un sistema de atomización del material por secar y un recipiente en el cual se pondrán en contacto. De esta manera se logra que la humedad del producto disminuya rápidamente de forma que las gotas de producto lleguen secas a las paredes del recipiente de secado. En seguida, una corriente de aire extrae el polvo seco a un colector de polvos para el almacenamiento final del producto. Así, los factores más importantes que se han de tomar en cuenta para este sistema corresponden al tamaño de las gotas o las propiedades del dosificador, las condiciones del vapor de contacto y la temperatura y presión del recipiente de secado. A pesar de su amplio rango de aplicabilidad, este sistema no puede aplicarse para el secado de los MES, debido a que facilita su hidrólisis y disminuye la calidad del producto final.

Conclusiones

En la formulación de detergentes el surfactante es el ingrediente activo. El más utilizado en la actualidad es el alquilbenceno sulfonado lineal (LAS) que, por ser un derivado petroquímico, está afectado directamente por el precio del crudo (el cual en 2008 tuvo la más alta variación registrada en la historia). Ello, sumado a su limitada biodegradabilidad, por ser un recurso no renovable, lo convierte en un producto no deseado por ciertos países cuya normatividad es exigente en lo que tiene que ver con la protección del medio ambiente.

Tales hechos han incentivado la búsqueda de nuevos surfactantes que puedan reemplazar el LAS o por lo menos posibilitar la disminución de su contenido en los detergentes. Asimismo, el crecimiento de la oferta de aceites –principalmente de palma y de palmiste en el sudeste Asiático–, ha llevado al desarrollo de nuevos productos de limpieza para el hogar formulados a partir de los derivados de estas materias primas, entre ellos los metil ésteres sulfonados (MES).

Las MES son surfactantes aniónicos alternativos a los LAS con bajos costos de producción, buena detergencia y tolerancia a la dureza del agua. Su creciente industria ha generado competencia en cuanto a eficiencia, rentabilidad y atributos del valor agregado no material, como es la responsabilidad con el medio ambiente, resumida en términos de biodegradabilidad y ecotoxicidad, temas de la mayor relevancia hoy día.

La tecnología de sulfonación más usada en la actualidad corresponde al sistema de reacción de capa descendente (FFR), que usa el SO_3 como agente sulfonante. Para llevar a cabo la reacción se requiere de un pretratamiento de la materia prima con el fin de separar las cadenas insaturadas. Al producto obtenido se le debe retirar las impurezas y reducir su humedad, por lo cual pasa por la etapa de neutralización-blanqueamiento y secado. Para llevar a cabo el proceso de sulfonación se debe incorporar también el secado del aire, generación del SO_3 , recuperación del metanol y la purificación de los gases efluentes.

A partir del análisis económico, y considerando un incremento entre 20 y 50% sobre el costo inicial de los metil ésteres –dado el tratamiento de refinación–, se encontró que aun si éste llegara a ser tan alto como el de la materia prima para la elaboración de los LAS, su valor final sería económicamente competitivo frente a otros surfactantes comerciales.

Gracias al impulso que ha tenido la industria del biodiésel, se han abierto canales para la fabricación de los MES en Colombia. Como técnicamente estos necesitan de un sistema extra de blanqueamiento que define significativamente las propiedades finales del producto, hacer bien la tarea para alcanzar la calidad exigida requiere

que las empresas de detergentes o de biodiésel adquieran la tecnología apropiada y algunos de los sistemas disponibles comercialmente. Aunque la inversión es representativa, el costo del producto (estimado del análisis económico) permite participar en los mercados interno y externo, y recuperarla en periodo de tiempo corto.

Agradecimientos

Al Fondo de Fomento Palmero, administrado por Fedepalma, por la financiación de los proyectos de investigación del área de química perteneciente al Programa de Procesamiento de Cenipalma.

Bibliografía

- Aparicio, J. 2008. Metil Ester Sulfonado una Generación Nueva de Surfactantes. *Panel de Discusión: "Metil Ester Sulfonado: Una nueva alternativa de surfactante derivado del aceite de palma"*. Bogotá (Colombia). 25 de agosto.
- Arias, A. 2007. *Los biocombustibles en Colombia*. Consultado: Septiembre de 2008, del sitio web del Ministerio de Agricultura. http://www.minagricultura.gov.co/archivos/biocombustibles_septiembre.pdf.
- Bacex. 2008. *Base de datos de comercio exterior*. Ministerio de Comercio, Industria y Turismo. Bogotá (Colombia).
- Baker, T. 1977. *Patente 4,052,431*. Estados Unidos.
- Benavides, B. P. 2008. El fraccionamiento por cristalización del biodiésel de aceite de palma como alternativa para mejorar sus propiedades de flujo a baja temperatura. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia* (Colombia). 43: 7-17.
- Carlson, E. 1996. Don't gamble with physical properties for simulations. *Chemical Engineering Progress*, 92:35-46.
- Castañeda, L.; Narváez, P.; Rincón, S.; Sánchez, F. 2006. Simulación del proceso para la obtención de ésteres metílicos a partir de aceite de palma. *XXII Congreso Interamericano de Ingeniería Química y V Congreso Argentino de Ingeniería Química*. Buenos Aires (Argentina). 1 - 4 octubre.
- Ceriani, R. M. 2004. Predicting vapor-liquid equilibria of fatty systems. *Fluid and phase equilibria*. 215(2): 227-236.
- Commission of the European Communities. 2004. Report from the Commission to the European Parliament and the Council pursuant to Article 9 of Commission Recommendation 98/480/EC of 22 July 1998 concerning good environmental practice for household laundry detergents. Consultado: Septiembre de 2008, del sitio web de Eur Lex: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2004:0134:FIN:en:PDF>.
- Corredor, A. 2008. El aceite de palma como alternativa para la fabricación de surfactantes en Colombia. *Panel de Discusión: "Metil Éster Sulfonado: Una nueva alternativa de surfactante derivado del aceite de palma"*. Bogotá (Colombia). 25 de agosto.
- Cuellar, M.; Cendales, J.; Rincón, S.; Vargas, L. 2003. *Estudio prospectivo de la oleoquímica del aceite de palma en Colombia*. Fedepalma. Bogotá (Colombia). 200p.
- Dabir, B. R. 1996. Modelling of falling Film Reactors. *Chemical Engineering Science*. 51(11): 2553 - 2558.
- Davis, J.A. 1970. *Patente No. 3.508.611*. Estados Unidos.

- De Groot, H. 1991. Sulphonation technology in the detergent industry. *Kluwer Academic Publishers*. Dordrecht (Netherlands). 283p.
- Descalzi, J. 2008. *Sulfonación*. Consultado 25 marzo de 2008, del sitio web: http://www.fi.uba.ar/materias/7218/SULFONACION_APUNTE_Def_2007.pdf.
- Fangrui, M y Milford, A. 1999. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology* 70:1-15.
- Fedepalma. 2010. Balance económico del sector palmero colombiano en 2009. *El Palmicultor* 456:1-8.
- Fedepalma. 2000. *Visión y estrategias de la palmiticultura colombiana 2000-2020*. Fedepalma. Bogotá (Colombia). 300p.
- Firestone, D. 2006. *Physical and Chemical characteristics of oils, fats, and waxes*. (2nd ed.). AOCS Press. Champaign (Illinois). 100p.
- Froment G. F y Bischoff, K. B. 1995. *Chemical reactor analysis and design*. John Wiley & Sons. New York (New York).
- Ghazali, R. A. 2004. Biodegradability and ecotoxicity of palm stearin-based methyl ester sulphonates. *Journal of Oil Palm Research*. 16 (1), 39-44.
- Ghazali, R. 2002. The effect of disalt on the biodegradability of methyl ester sulphonates (MES). *Journal of Oil Palm Research*. 14 (1), 45-50.
- Gutiérrez, J. M. 1988. Improved mathematical model for a falling film sulfonation reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 27: 1701-1707.
- Heck, S. 2006. *Patente No. 7,064,223*. Estados Unidos.
- Hovda. 1996. *Patente No. 5,587,500*. Estados Unidos.
- Icis. (s.f.). *Chemical prices and chemical industries trends*. Consultado en diciembre de 2008, del sitio web: <http://www.icis.com/StaticPages/a-e.htm#>.
- Inform. 2006. Methyl Ester sulfonates a guide to biorenewable resources. *Biorenewable Resources Journal*. 3: 1-11.
- Ismail, Z. 2002. Palm based surfactants synergy in soap applications. *Palm oil developments*. 37: 9-13.
- Johnson, G. 1974. Modeling of a Thin Film Sulphur Trioxide Sulfonation Reactor. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*. 13:6-14.

- Jonker, G. 1998. Intraparticle Diffusion Limitations in the Hydrogenation of Monounsaturated Edible Oils and Their Fatty Acid Methyl Esters. 37 (12): 4646–4656.
- Kanichiro, I. 2006. *Patente No. 7,091,155 B2*. Estados Unidos.
- Kapur, B. 1978. Summary of the technology for the manufacture of higher alpha-sulfo fatty acid esters. *JAOCS*. 55 (6): 549-557.
- Kellens, M. G. 2007. Palm oil fractionation. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 109: 336-349.
- Kirk, O. 2007. *Chemical Technology*. 5 Edn. Jhon Wiley & Sons. New York (New York).
- Knaggs, E. 2004. Comment on “Optimisation of the Linear Alkyl Benzene Sulfonation Process for Surfactant Manufacture” and “Sulfonation Technology for Anionic Surfactant Manufacture”: Falling Film SO₃ Sulfonation - Laminar or Turbulent Flow Controversy. *Org. Proc. Res. Dev.* 8 (6): 1079–1080.
- Martínez, D.; Orozco, G.; Rincón, S.; Gil, I. 2010. Simulation and pre-feasibility analysis of the production process of alpha-methyl ester sulfonates. *Bioresource Technology*. 101(22):8762-8771.
- Maurad, Z. G. 2006. Alpha-Sulfonated Methyl Ester as an Active Ingredient in Palm-Based Powder. *Detergents Journal of Surfactants and Detergents*. 9 (2): 161-167.
- Mitchell, C. Alternatives for meeting the new cold soak test ASTM D6751 changes. *Conference Industrial Applications of Renewable Resources*. Cincinnati (Ohio). 13-16 de Octubre.
- NIST. 2008. *Chemical Kinetics Database*. <http://kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp>.
- Okumura, O. 1976. Mechanism of sulphonation of fatty acid esters with sulfur trioxide and properties of Alpha-sulfo Fatty acid esters. *Proceedings of the 7th CID*. Moscu.
- Rincón, S. 2008. *Tecnologías para la obtención e oleoquímicos provenientes de la ceite de palmiste*. Cenipalma. Bogotá (Colombia). 60p.
- Rincón, S y Martínez, D. 2009. Análisis de las propiedades del aceite de palma en el desarrollo de su industria. *Palmas*. 30 (2): 11-24.
- Roberts, D. 1988. A kinetic and mechanistic investigation of ester sulphonation. En. ASPA. *Proceedings of 2nd World Surfactant Congress Paris* (Francia).
- Roberts, D. 2003. Optimisation of the Linear Alkyl Benzene Sulfonation Process for Surfactant Manufacture. *Organic Process Research & Development*. 7(2):172-184.
- Satsuki, T. 1992. Performance and Physicochemical properties of α Sulfo Acid Methyl Esters. *JAOCS*. 69 (7): 672-677.

- Sin autor. 2009. *Cosméticos y artículos de aseo bien presentado*. Consultado: Agosto de 2009, del sitio web de la Revista Dinero: <http://www.dinero.com/noticias-caratula/bien-presentado/60064.aspx>.
- Sin autor. 2010. Dos plantas más de biodiésel entrarán en funcionamiento y se aumentará la capacidad a 546 mil toneladas año. Consultado: Marzo de 2010, del sitio web de la Revista Portafolio en: http://www.portafolio.com.co/economia/pais/ARTICULO-WEB-NOTA_INTERIOR_PORTA-7381736.html.
- Sin autor. (s.f.). *Boletín 13, Biocombustibles Hoy*. Consultado: 14 de Enero de 2010, del sitio web: www.fedebiocombustibles.com.
- Smith, F. 1967. The Alpha-sulfonation of Alkyl palmitates and stearates. *JAACS*. 44 (7): 405-406.
- Smith, G. 2008. 7th World Surfactant Congress examines sustainability. *Inform*. 19 (9): 625-627.
- Stanley, J. 2009. The nutritional reputation of Palm Oil. *Lipid Technology*. 20 (5):112-114.
- Stein, W. 1975. α -Sulfonated fatty acids and esters: Manufacturing Process, Properties and Applications. *JAACS*. 52: 323-329.
- Talens, F. 1996. An improved falling-film reactor for viscous liquids. *JAACS*. 73:857-862.
- Torres, J. 2008. Estudio cinético de la sulfonación de ésteres metílicos derivados de la estearina de palma. *Revista Corpoica*. 9 (2): 88-95.
- Torres, J. 2008. Sulfonación de ésteres metílicos derivados del aceite de palma. *Revista Corpoica*. 9 (2). 77-87.
- Yamada, K. 1996. Analysis of the dark colored impurities in sulfonated fatty acid methyl esters. *JAACS*. 73 (1): 121-125.
- Yih, S. 1982. Prediction of heat transfer in turbulent falling liquid films with or without interfacial shear. *A.I.Ch.E. J.* 29: 903-909.
- Zoller, U. 2009. *Handbook of detergents*. CRC Press. 142p.

Colección Boletines Técnicos Fedepalma - Cenipalma

- No. 1 Reconozca usted la Marchitez Sorpresiva. 1ª ed. Enero 1986
- No. 2 El gusano canasta. *Oiketicus Kirbyi* Guía. Enero 1987
- No. 2A Importancia de la adecuada capacidad de almacenamiento de aceite de palma. 1ª ed. Abril 1987
- No. 3 Material plantable de la palma africana de aceite. Mayo 1987
- No. 4 Anillo rojo en palma africana. Diciembre 1988
- No. 5 Guía de los usos del aceite de palma. Mayo 1989
- No. 6 Importancia de una adecuada capacidad de almacenamiento de aceite de palma. 2ª ed. Febrero 1989
- No. 7 Certificados de depósito y bonos de prenda para el aceite de palma africana. Septiembre 1989
- No. 7A Reconozca usted la Marchitez sorpresiva. 2ª ed. Septiembre 1990
- No. 8 Mancha anular de la palma africana. Febrero 1991
- No. 9 Anillo rojo - Hoja corta en palma de aceite.
1ª ed. Abril 1995 - 2ª ed. Diciembre 2004
- No. 10 Manejo de efluentes de plantas extractoras. Marzo 1996
1. Arranque, operación y mantenimiento de lagunas de estabilización.
- No. 11 Manejo de efluentes de plantas extractoras. Marzo 1997
2. Diseño de lagunas de estabilización.
- No. 12 Guía general para el muestro foliar y de suelos en cultivos de palma de aceite. 1ª ed. Mayo 1998 - 2ª ed. Octubre 2002.
- No. 13 Diagnóstico y manejo preventivo de las enfermedades virales de la palma de aceite en la Zona Occidental de Colombia. 2001
- No. 14 Selección y descarte en plantas de vivero. Mayo 2002
- No. 15 Biología, hábitos y manejo de *Cyparissius* (*Castnia*) *daedalus* Cramer. Barrenador gigante de la palma. Septiembre 2002
- No. 16 Manejo de *Leptopharsa gibbicarina* Froeschner, insecto inductor de la Pestalotiopsis. Septiembre 2002
- No. 17 Referenciación competitiva para la agroindustria de la palma de aceite en Colombia. Estudios de cosecha y control de pérdidas en la Zona Central. Mayo 2005
- No. 18 Mejores prácticas de cosecha. Mayo 2006
- No. 19 Mejores prácticas en plantas de beneficio. Febrero 2007
- No. 20 Selección de palmas de aceite élite para donación. Marzo 2007

- No. 21 Biología, hábitos y manejo de *Sagalassa valida* Walker.
Barrenador de raíces de palma. Diciembre 2006.
- No. 22 Marchitez letal en palma de aceite. Diciembre 2007
- No. 23 Biología, hábitos y manejo de *Rhynchophorus palmarum* L. Junio 2010
- No. 24 Tecnologías para la obtención de oleoquímicos provenientes del aceite de palmiste. Diciembre de 2008
- No. 25 Referenciación competitiva a los sistemas de evacuación y alce de fruto. Junio 2010
- No. 26 Metil éster sulfonado: una generación nueva de surfactantes. Noviembre 2010

Cenipalma advierte expresamente a todos los usuarios, miembros, consultantes y demás terceros interesados que las investigaciones que adelanta, los informes o resultados que socializa, las exposiciones, presentaciones, conferencias, documentos, así como la información que difunde como consecuencia de los estudios, inferencias y demás análisis realizados al interior de la entidad o contratados por ella –sin perder su rigor y profundidad profesional–, sólo tienen carácter informativo, de consulta, de difusión y de referencia estadística, académica o científica. En ningún caso constituyen axiomas para su estricta observancia, ya que en el mejor de los casos podrían interpretarse como simples consejos o recopilaciones de experiencias analizadas, para ser estudiadas, utilizadas o aplicadas por quienes acceden a ellas, de acuerdo con su propio criterio, bajo su exclusiva responsabilidad, según su leal saber y entender. Esto, en razón de que cada situación resulta única y particular y requiere de tratamientos o soluciones específicas que escapan de la competencia de Cenipalma. Por tanto, se trata de socializaciones según el estado actual de la técnica y de los avances científicos idóneamente realizados, que han sido valorados por el Centro hasta el momento presente, sin tener en cuenta escenarios concretos detallados ni casos particulares.