

PRODUCCIÓN DE MONOOLEATO DE SORBITOL

*Francisco J. Sánchez C- Hugo M. Galindo V. - Alejandro Cerón G.
Departamento de Ingeniería Química,
Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.*

Resumen

La producción de monooleato de sorbitol se estudia a nivel de laboratorio y de banco por interesterificación. Este trabajo incluye dos reacciones: la esterificación de ácido oléico con metanol y la interesterificación del oleato de metilo con sorbitol. La mezcla de reacción para los dos niveles y las dos reacciones se muestran con el fin de establecer las expresiones cinéticas. Los datos y resultados obtenidos, a nivel de laboratorio, sirvieron de base para el diseño, construcción y montaje de una unidad de reacción a escala de banco, que representa un gran aporte para la dotación de infraestructura de los laboratorios de ingeniería química.

Introducción

En el Departamento de Ingeniería Química se adelanta un programa de investigación para la obtención de ácidos grasos y sus derivados.

Estos productos presentan amplia aplicación en la industria de alimentos, farmacéutica, cosmética, textil, papelería, pinturas, plásticos, agentes de actividad superficial, etcétera.

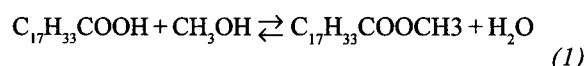
El monooleato de sorbitol se produce generalmente mediante dos procesos: la esterificación entre el ácido oléico y el sorbitol a temperatura elevada [2,3,5], y la interesterificación entre el oleato de metilo y el sorbitol, empleando un solvente prótico como medio de reacción, dada la insolubilidad parcial entre los reactantes [2, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10].

Este trabajo contempla el segundo proceso, debido a las ventajas técnicas y económicas que representa su menor temperatura de operación. La producción del monooleato de sorbitol por interesterificación genera la necesidad de obtener previamente el oleato de metilo, mediante una

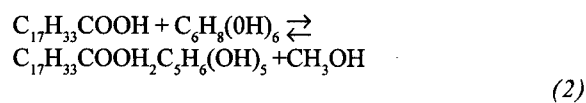
reacción de esterificación entre el ácido oléico y el metanol.

Las reacciones que integran el proceso de producción del monooleato de sorbitol por interesterificación son las siguientes:

- Reacción de esterificación entre el ácido oléico y el metanol para producir el oleato de metilo



- Reacción de interesterificación entre el sorbitol y el oleato de metilo para producir el monooleato de sorbitol:



Ambas reacciones son reversibles, por lo que es necesario garantizar el desplazamiento del equilibrio hacia los productos, retirar uno de éstos de la reacción y alimentar un reactivo en exceso, respecto a la cantidad estequiométrica.

El proceso de esterificación de ácido oléico con metanol emplea catalizadores básicos o ácidos. Los catalizadores básicos son sensibles al agua presente en el medio de reacción y dentro de estos se tienen: NaOH, KOH, entre otros [3]. Los catalizadores ácidos no son afectados por la presencia de agua; algunos catalizadores ácidos son HCl, H₂SO₄ y ácido para-toluensulfónico, APTS, [2,3,4,8]. La reacción se efectúa en atmósfera inerte para evitar la oxidación del doble enlace del ácido oléico con el oxígeno del aire; esta atmósfera la proporciona un gas inerte: el nitrógeno. El flujo de nitrógeno desempeña la función adicional de arrastrar el agua formada en la reacción; esta corriente, además, lleva metanol que debe ser recuperado y retornado al reactor. El seguimiento de la reacción se efectúa con el índice de acidez.

El proceso de interesterificación emplea un solvente aprótico como la dimetilformamida, DMF, dimetilsulfóxido, DMSO, dimetilacetamida, piridina o N-metil pirrolidina [3-10]. Los catalizadores empleados son carbonato de potasio y metóxido de sodio [3-10]. La operación del proceso a vacío mantiene los componentes de la reacción aislados de una

atmósfera oxidante, y retira el metanol formado durante la reacción y progresivamente al solvente. El seguimiento de la reacción se efectúa con el número de hidroxilo.

I. PARTE EXPERIMENTAL

A. Procedimiento nivel laboratorio

1. Proceso de esterificación

La proporción molar de ácido oléico: metanol fue 1:4. El porcentaje de APTS fue 2% w/w del peso de la mezcla reactante. La mezcla reaccionante se carga al reactor. La temperatura del medio de reacción se lleva a 55°C. Simultáneamente se hace pasar una corriente de nitrógeno a razón de 10 ml/min. La mezcla de vapores (agua-metanol) desprendida del reactor se condensa y se pasa a un balón, donde el condensado se calienta hasta ebullición, para rectificarlo continuamente en una columna empacada. Los vapores de cima de la columna (ricos en metanol) se condensan. Éste se lleva a un frasco colector que tiene un escape para el inerte, y allí el metanol recuperado se reinyecta al reactor por un cuello de cisne. El agua va almacenándose en el balón de ebullición del primer condensado.

La mezcla de reacción se muestra a través del tiempo, con el fin de medir el valor ácido (como medida del avance de la reacción); con estos datos se calcula la cinética [3]. El esquema del montaje para la reacción puede verse en la figura 1.

Al finalizar el período de reacción, las dos fases formadas se separan; la fase orgánica se lava repetidamente con agua destilada, a fin de eliminar el metanol y el catalizador remanente, esta fase se caracteriza.

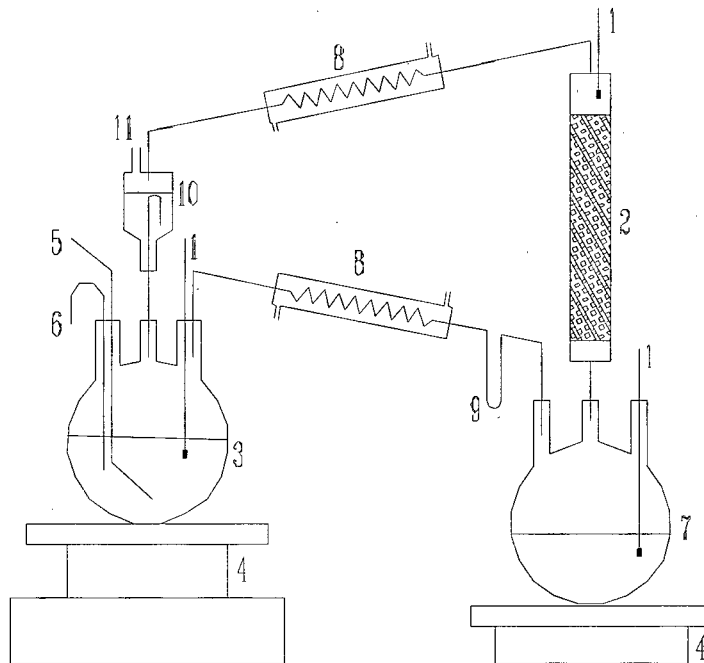


Figura 1. Montaje de laboratorio para la producción de oleato de metilo.

(1)Termómetro; (2) columna de rectificación; (3)reactor; (4) plancha de calefacción-agitación; (5)gas inerte; (6) toma muestra; (7)balón de destilación; (8)condensadores; (9)sellos; (10) frasco recolector; (11) escape de gas inerte.

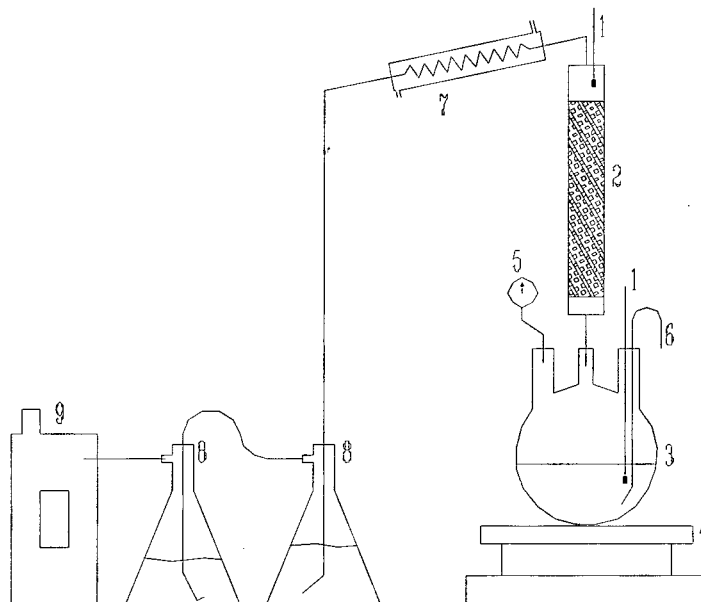


Figura 2. Montaje de laboratorio para la producción de monooleato de sorbitol.

(1)Termómetros; (2)columna de rectificación; (3) reactor; (4) plancha de calefacción-agitación; (5)vacuómetro; (6) tomamuestra; (7) condensador; (8) trampas de vacío; (9)bomba de vacío.

2. Proceso de interesterificación

Para la segunda etapa, la interesterificación, se carga una proporción molar 3:1 de sorbitol:oleato de metilo. La mezcla reaccionante se calienta hasta 80 °C; la presión de operación es 100 mm Hg. El catalizador que se empleó fue el K_2CO_3 al 2% en peso; como solvente se utilizó dimetilformamida en relación volumétrica 6:1 DMF: volumen de mezcla reactante. El esquema del montaje para esta reacción se presenta en la figura 2.

De la mezcla de reacción se toman muestras a través del tiempo para medir el índice de hidroxilo, con el objetivo de establecer la cinética [1].

B. Procedimiento nivel piloto

El procedimiento es similar a los ensayos en escala laboratorio, pero empleando la unidad de reacción que se construyó para esta transformación química. Este equipo puede operar a vacío o con presiones inferiores a 80 psi. La unidad de reacción fue conceptuada para estudiar, además del proceso de interés, aquellos relacionados con la transformación de ácidos grasos y derivados [1].

II. RESULTADOS

A. Laboratorio

Los resultados obtenidos en el laboratorio, tanto para la primera fase, obtención de oleato de metilo, como para la segunda fase, obtención de monooleato de sorbitol, pueden verse en las figuras 3 y 4, respectivamente.

Con estos datos se encuentran las expresiones cinéticas para las reacciones de esterificación del ácido oléico con metanol y de interesterificación del oleato de metilo con sorbitol [1].

• Reacción de esterificación:

$$(-Y_A) = -dC_A / dt = 0,0012 C_A^{1,009} C_B^{0,008} \quad (\text{a } 55^\circ\text{C}) \quad (3)$$

$(-Y_A)$: velocidad de reacción del ácido oléico, moles/litro minuto.

t = tiempo, minutos.

C_A : concentración de ácido oléico, moles/litro.

C_B : concentración de metanol, moles/litro.

Rendimiento: 80%.

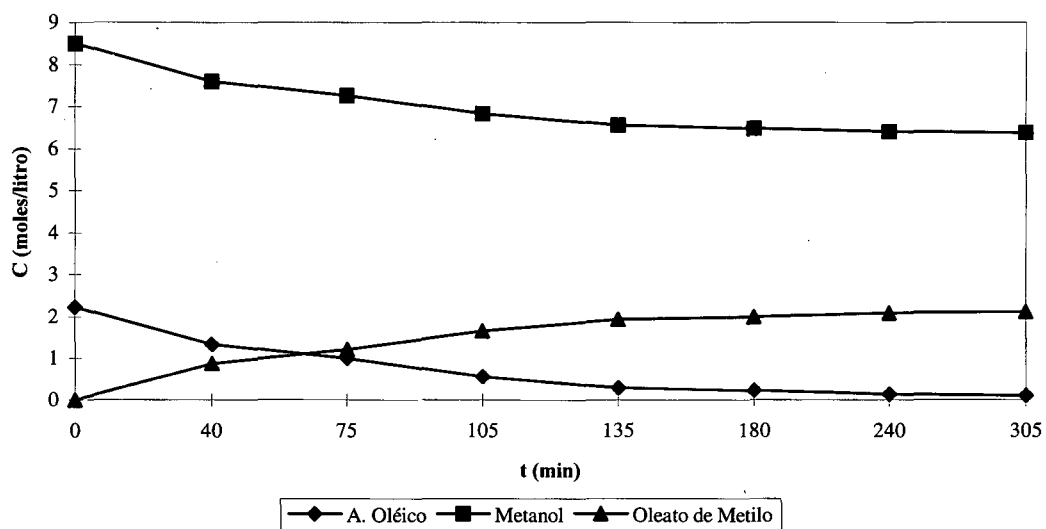


Figura 3. Concentración versus tiempo para la reacción de esterificación en el laboratorio.

• **Reacción de interesterificación:**

$$(-Y_{OME}) = -dC_{OME}/dt = 0,00479 C_{OME}^{0,9937} C_S^{0,0082} \quad (4)$$

(a 80°C)

$(-Y_{OME})$: velocidad de desaparición por reacción del oleato de metilo, mol/l min.

t: tiempo, minutos.

C_{OME} : concentración de oleato de metilo, moles/litro.

C_S concentración de sorbitol, moles/litro.

Rendimiento: 63.54%.

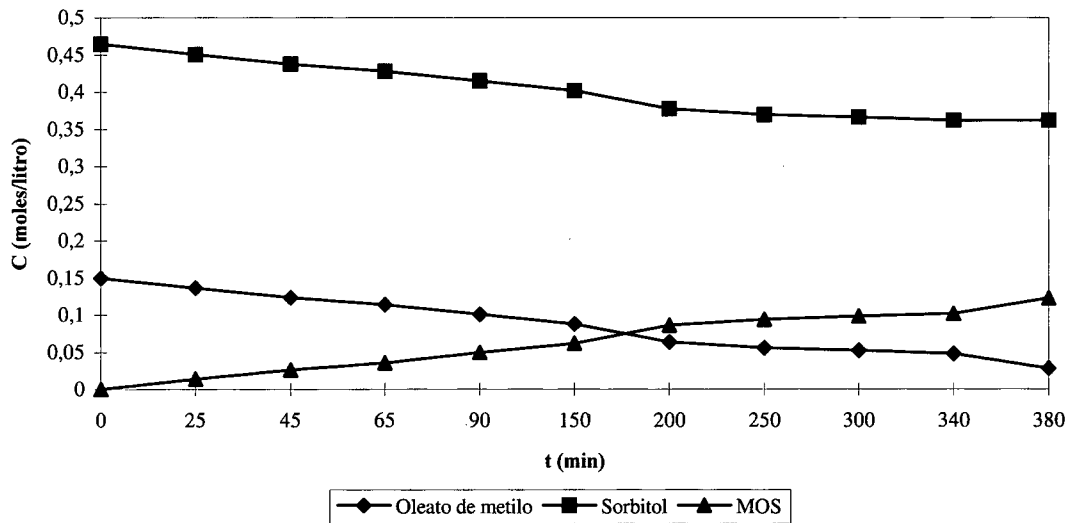


Figura 4. Concentración versus tiempo para la reacción de interesterificación en laboratorio.

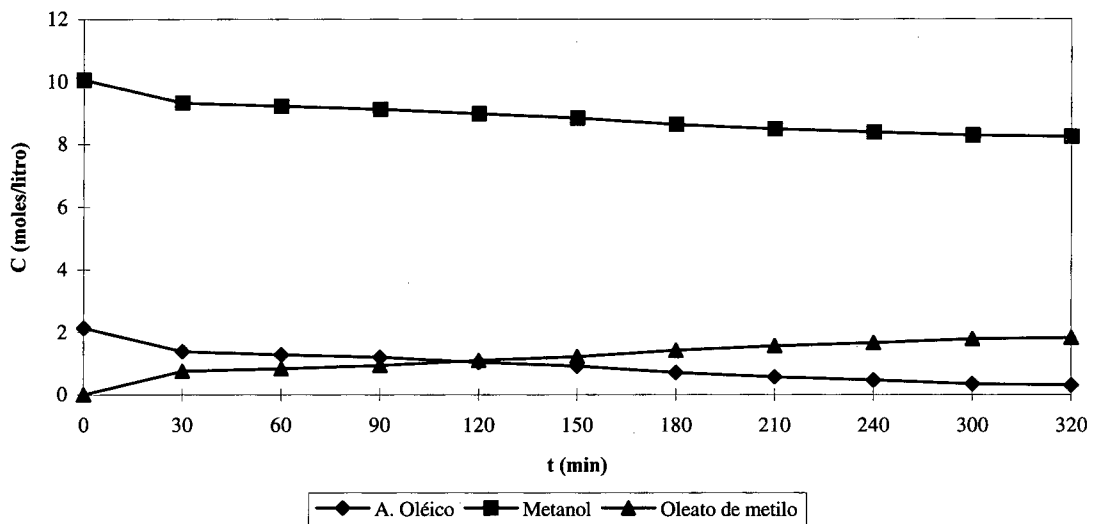


Figura 5. Concentración versus tiempo para la reacción de esterificación a nivel banco.

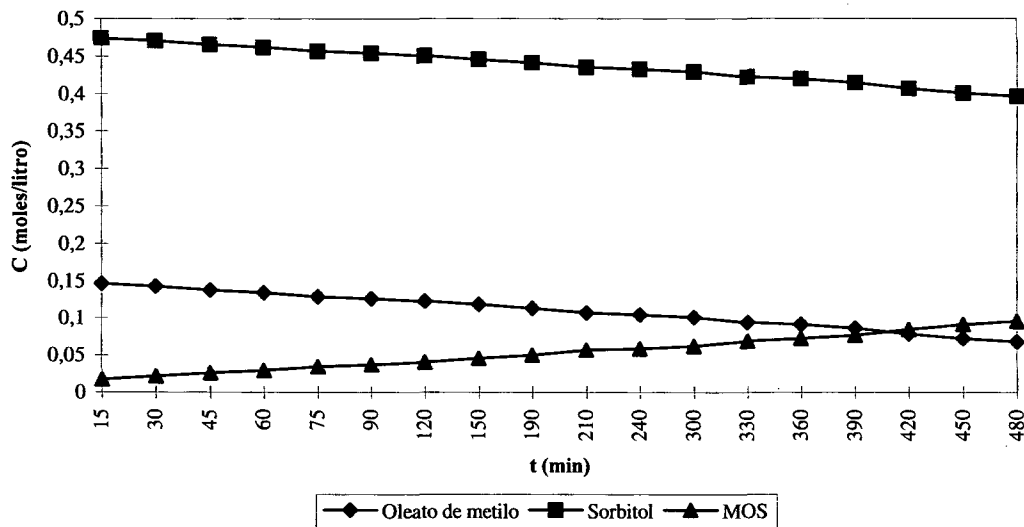


Figura 6. Concentración versus tiempo para la reacción de interesterificación a nivel banco.

B. Escala banco

Los resultados obtenidos en banco, para la obtención del oleato de metilo y el monooleato de sorbitol, pueden verse en las figuras 5 y 6, respectivamente.

Las expresiones cinéticas generadas de estos datos son:

• Reacción de esterificación del ácido con el metanol:

$$(-Y_A) = -dC_A/dt = 0,0056C_A^{1,005}C_B^{0,002} \text{ (a } 57^\circ\text{C)} \quad (5)$$

Las variables son las mismas de las cinética para el ensayo laboratorio.

Rendimiento: 69,3%

• Reacción de interesterificación del oleato con sorbitol:

$$(-Y_{OME}) = -dC_{OME}/dt = 0,0039C_{OME}^{1,01}C_S^{0,168} \text{ (a } 80^\circ\text{C)} \quad (6)$$

Las variables son las mismas de la cinética respectiva anterior.

Rendimiento: 69,85%

Las propiedades medidas experimentalmente a 20 °C para los productos obtenidos fueron las siguientes:

Propiedad	Oleato de metilo	Monooleato de sorbitol
Densidad (g/cm ³)	0,8766	1,0095
Índice de refracción	1,4556	1,662
Valor ácido (mg KOH/g)	11,2	9,2
Índice de saponificación (mg KOH/g)	195,8	162,1
Índice de yodo (mg KOH/g)	85,2	214,8

CONCLUSIONES

- * Las formas de las expresiones cinéticas obtenidas tanto en el laboratorio, como a nivel piloto son muy similares. La velocidad de reacción para ambos casos depende de la concentración de reactivos.
- * Los valores de los parámetros que aparecen en estas expresiones son algo diferentes. Se recomienda hacer un estudio más a fondo para determinarlos con precisión, lo cual es posible ya que se tiene el equipo banco montado para procesos de transformación de ácidos grasos y derivados.
- * Se desarrolló una metodología que permite seguir este tipo de estudios que involucran ácidos grasos y derivados.
- * Se dotó al laboratorio de ingeniería química de un equipo muy versátil para la obtención de derivados de ácidos grasos.

BIBLIOGRAFÍA

1. CERÓN G, A. H, y GALINDO V. H.M. *Diseño, construcción, montaje y puesta en marcha de una unidad de reacción para la producción de monooleato de sorbitol*. Proyecto de grado Facultad de Ingeniería, U.N. 1994.
2. DUARTE, J.C. y CHACÓN, D.G. "Aspectos cinéticos en la obtención de sucrosurfactantes vía disolventes". *Revista del Instituto Mexicano del Petróleo*. vol. 18, (2), 54-64. 1986.
3. EL SAWY, A.A, EI-DIB, E. y FADEL, H.M. "Sorbitol derivated surfactants". *Kolorisztikai Ertesito* (3-4). 42-46 1989.
4. FARRIS, R.D. "Methyl esters in fatty acid industry". *Journal of American Oil Chemistry Society*. vol 56 (11) 1979.
5. HUBER, W.F. "Fatty acid esters ot hexitols". U.S. *PAT* 2. 997.490. May 8 (1959).
6. IWATSUKI, H. "Present status of process for production of esters". *Sugar Essrs*. (4), S- 16, (1978).
7. LÓPEZ, L.M. y GUTIÉRREZ, M. P. "Síntesis de algunos esteres de sacarosa en ausencia de solventes". *Centro Azúcar*, vol. 10, (3), 89-94, 1983.
8. McINNES, A.G. y LEMIEUX, R.U. "The preparation of sucrose monoesters". *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 40 2376-2392, 1962.
9. MORENO, P.L. y LÓPEZ, L.M. "Síntesis de los monoésteres de sacarosa de los ácidos grasos del aceite de tiburón". *Centro Azúcar*, aflo XII, (1), 1986.
10. WICKER, R.J. "Process for the manufacture of fatty acid esters of aliphatic polyhydroxycompound". *BRIT. PAT.* 872, 293. Julio 5 de 1961.