

ARTÍCULO CIENTÍFICO

Jesús Alfonso Torres Ortega¹,
Luis Alejandro Díaz Aldana²,
Francisco José Sánchez Castellanos³

Kinetic study of methyl esters sulfonation derived from palm stearin

ABSTRACT

The methyl esters as an alternative to oil-chemical compounds, is an feedstock to manufacture of detergents, polymers, coatings, cosmetics, paints and other substances, establishing them the palm oil transformation like a productive chain with multiple applications at the industry level. Biological properties of biodiesel (methyl ester) sulfonated allow to develop low toxicity detergents to the environment, they are a renewable source of raw material, and with its development it is possible to take advantage of a national sources of knowledge and employment. Methyl esters sulfonation is a reaction highly exothermic, where reaction velocity determines the charge of heat, which should be dissipated by reactor. Therefore, it is important for sulfonation reactor design and its mathematical modelling. In this investigation, a kinetic study for methyl ester from palm oil stearin with sulfur trioxide SO₃ sulfonation is presented, whereby with experimental techniques, it was possible to obtain a kinetic expression for reaction velocity. Tests in the laboratory allowed the deduction of a second-order kinetics for the reaction mechanism proposed, the reaction rate described adequately with SO₃ sulfonation of methyl esters derived from hydrogenated palm stearin. It was observed second order kinetics of the reaction for the overall process of sulfonation with SO₃ methyl esters.

Keywords: Biodiesel, oil palm, chemical reactions, surfactant, reactor.

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

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

² Ingeniero Químico, estudiante de Maestría en Ingeniería Química, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá. ladiaza@unal.edu.co

³ Químico, Ingeniero Químico, Ph.D. frasca@hotmail.com

Estudio cinético de la sulfonación de ésteres metílicos derivados de la estearina de palma

RESUMEN

Los ésteres metílicos como alternativa oleoquímica permiten sintetizar compuestos para la fabricación de detergentes, polímeros, recubrimientos, cosméticos, pinturas y otras sustancias. Así, la transformación del aceite de palma se establece como una cadena productiva con múltiples aplicaciones industriales. Las propiedades biológicas del éster metílico sulfonado, derivado del aceite de palma, permiten desarrollar detergentes de baja toxicidad al medio ambiente, son una fuente renovable de materia prima, y con su desarrollo se explota este recurso nacional; se generan así conocimiento y fuentes adicionales de trabajo. La sulfonación de ésteres metílicos es una reacción altamente exotérmica en la que la velocidad de reacción determina la carga térmica que debe disipar el reactor, y por tanto es trascendental para el diseño del reactor de sulfonación y su modelamiento matemático. Mediante técnicas instrumentales se estableció una expresión cinética para la velocidad de reacción. Los ensayos realizados en el laboratorio permitieron la deducción de una cinética de segundo orden para el mecanismo de reacción propuesto; esta velocidad de reacción describe adecuadamente la sulfonación con SO₃ de ésteres metílicos derivados de la estearina hidrogenada de palma. Se verificó la cinética de segundo orden de la reacción global del proceso de sulfonación de ésteres metílicos con SO₃.

Palabras clave: biodiésel, aceite de palma, reacciones químicas, surfactante, reactor.

INTRODUCCIÓN

EN COLOMBIA el mayor potencial de materia prima para la producción de estearatos se encuentra en el cultivo de la palma de aceite (*Elaeis guineensis*), gracias a las condiciones del cultivo que cuenta con los mayores rendimientos por hectárea entre las oleaginosas, el crecimiento de área cultivable en los últimos años, el posicionamiento en el mercado mundial, las acciones del gremio y el impulso gubernamental. Esto contrasta con el poco desarrollo que han tenido otras oleaginosas tropicales que ofrecen potenciales ventajas como biomasa para la producción de biocombustibles como la higuierilla (*Ricinus communis*), inchi (*Sacha inchi*) y jatrofa (*Jatropha curcas*), entre otras.

La sulfonación es el proceso mediante el cual un sustrato orgánico que cuenta con un átomo de carbono en capacidad de donar electrones, reacciona con un agente sulfonante como trióxido de azufre, ácido sulfúrico o ácido sulfámico, entre otros, para dar como resultado un sulfonato. Se trata de una reacción electrofílica típica donde los átomos de oxígeno que rodean el átomo de azufre en la molécula de SO₃ deslocalizan los electrones, creando en el

azufre un centro electrofílico. Este centro electrofílico reacciona fácilmente con densidades electrónicas deslocalizadas, ubicándose en los puntos de máxima densidad electrónica. El ejemplo más común de este ataque se presenta en los compuestos aromáticos, cuya alta densidad electrónica π, los hace susceptibles a un ataque electrofílico (Wade, 1993).

Un sulfonato se caracteriza por la introducción del grupo sulfonato -SO₃H a una molécula orgánica por medio de un enlace carbono-azufre. Entre los compuestos que se pueden sulfonar se encuentran los hidrocarburos aromáticos: olefínicos, amidas y fenoles, cuyo producto es muy estable. Ejemplos típicos de sulfonaciones son los ataques del trióxido de azufre sobre un anillo bencénico que forma un complejo sigma (R-⊕ + SO₃ → R-⊖-SO₃H), o sobre un doble enlace (R-CH₂-CH=CH₂ + SO₃ → R-CH=CH-CH₂-SO₃H), cuyas reacciones suelen producir cierta variedad de subproductos, entre ellos derivados polisulfonados (Edwards, 1976).

Para efectos del escalamiento y el diseño de equipos para la sulfonación, la velocidad de reacción es importante porque determina la generación del producto y,

por tratarse de una reacción exotérmica, la generación de calor (Torres *et al.*, 2004). Los datos termodinámicos establecidos por medio de la simulación molecular se encuentran en el rango de los compuestos similares reportados en la literatura para compuestos sulfonados (Torres *et al.*, 2005). Con esta investigación se quiere dar un paso adelante en el estudio de la sulfonación, a través de la determinación de una expresión cinética para la reacción de ésteres metílicos con SO_3 , como una etapa inicial pero teniendo como punto de llegada el aporte de una mejor comprensión del proceso en especial para la industria nacional de la palma de aceite (Torres *et al.*, 2003). En este artículo se presentan los resultados de experimentos realizados a escala laboratorio en dispositivos especialmente integrados, en los que se variaron la relación molar de los reactantes, la temperatura del proceso y el porcentaje del agente sulfonante en la corriente gaseosa.

Químicamente el metil éster sulfonado (MES) neutralizado presenta una estructura anfipática, compuesta por un carboxilato graso sulfonado en la posición alfa con respecto al grupo carboxilo, un grupo alquilo y un catión orgánico o típicamente inorgánico unido al grupo sulfónico. La sal monosódica del MES es un agente aniónico de actividad superficial que es producida a partir de ácidos grasos. Con el proceso de sulfonación el ME adquiere un carácter hidrofílico y simultáneamente hidrofóbico, como consecuencia de la introducción del grupo sulfónico que le confiere a la molécula solubilidad en el agua, mientras la cadena al que se une aporta la hidrofobicidad o lipofilidad como se observa en la figura 1 (Drozd, 1990; Roberts, 1992; Hovda, 1993).

Las características polares del grupo sulfónico sumadas a las propiedades apolares de las moléculas configuran la estructura ambifílica de este tipo de moléculas (Ingegard y Martin, 2001). La alta producción de tensoactivos aniónicos sulfonados y/o sulfatados es una actividad de la mayor importancia en la industria química y de considerable relevancia, debido a la progresiva restricción en el uso de sustancias fosfatadas (Ghazali, 1999). Los MES poseen excelentes propiedades como surfactantes con una buena dispersabilidad en aguas duras (Stein y

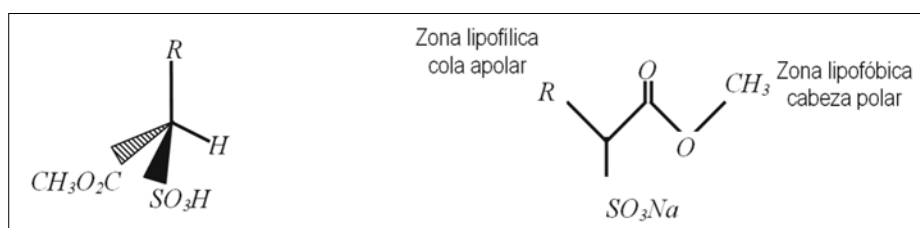


Figura 1. Estructura del MES donde R es la cadena alifática C12/18 (Roberts *et al.*, 1999)

Baumann, 1975; Drozd, 1990; Inagaki, 1990; Ismail *et al.*, 1990; Lim y Ho, 1990; Ahmad *et al.*, 2007).

La doble compatibilidad de los compuestos sulfonados les otorga ciertas propiedades muy interesantes y bastante útiles; en primer lugar, la ubicación preferencial en las superficies de los líquidos o en las interfases de compuestos no compatibles, por lo que sirven de puente entre ellas y facilitan su dispersión. En segundo lugar, la ubicación de las moléculas hace que disminuya la energía de superficie del sistema, modificando de esta forma la tensión superficial en sistemas conformados por líquidos inmiscibles.

Los sulfonatos, o sales de ácidos sulfónicos, son importantes agentes de actividad superficial, conocidos como surfactantes. Además de sus propiedades de desempeño, son excelentes intermediarios orgánicos en la producción de compuestos como aminas, nitrilos, etc. La amplitud de aplicaciones de los sulfonatos, sumada a los altísimos volúmenes de producción de las industrias en las cuales se emplean, hace que todo el proceso de sulfonación tenga una gran importancia comercial.

Los MES se comportan de forma semejante a los alquilsulfatos (AS), con longi-

tudes de cadena similares pero con mejor estabilidad hidrolítica. Los detergentes basados en cadenas C16/18, como los derivados de la palma de aceite, muestran una detergencia superior que los alquilbenzeno sulfonados (LAS) en ausencia de polifosfatos a altas durezas de agua, como se muestra en la figura 2(a). Los MES poseen mayor detergencia en agua dura fría y caliente que los lineales LAS-usados en preparaciones en polvo para lavar-, los alquilbenzeno sulfonados -usados en preparaciones líquidas- y los alquilsulfatos etoxilados (AS) -usados como tensoactivos no iónicos en champúes- como se observa en la figura 2(b).

La biodegradabilidad sobresaliente del MES es bien conocida. Estudios reportaron la biodegradabilidad mediante el método de cultivo agitado, entre ellos el de Ghazali (1999) cuyos resultados muestran que el MES pierde la actividad de sustancia activa al azul de metileno en dos días, y el carbono orgánico disuelto desaparece completamente en cinco días, como se aprecia en la figura 3(a). Estos resultados son comparables con los reportados para α -olefinas sulfonadas (Maurer *et al.*, 1977). Se puede decir de estos resultados que el MES es un surfactante fácilmente degradable tanto en la degradación

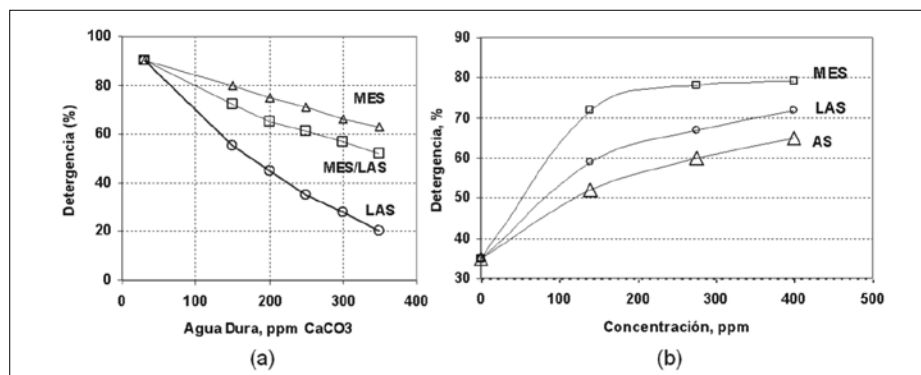


Figura 2. (a) Tolerancia al calcio de un detergente α -MES/LAS, (b) efecto de la concentración del surfactante sobre la detergencia (Satsuki, 1998)

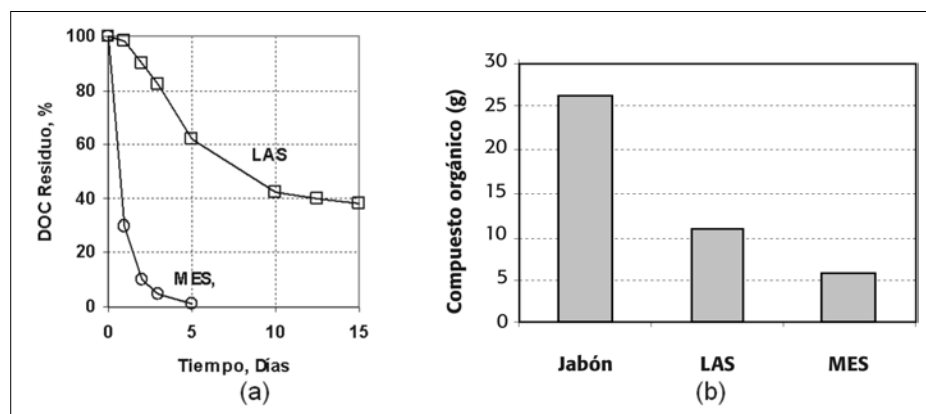


Figura 3. (a) Biodegradación de surfactantes por el método del cultivo agitado, (b) carga orgánica total por lavada (Satzuki, 1998)

primaria como en la final, y se considera fácilmente degradado en las plantas de tratamiento de aguas residuales (Satzuki, 1998; Ingegard, 2001).

Sumado a la aceptabilidad medioambiental de los MES, la cual ha sido discutida por años (Maurer *et al.*, 1977; Roberts, 1992; Ghazali, 1999), éstos no muestran acumulación ambiental con su uso en bajas concentraciones debido a que su carga orgánica por lavada deber ser tomada en consideración como se aprecia en la figura 3(b). Cuando la cantidad total de sustancia orgánica por lavada es comparada con diversos surfactantes, los jabones son los más altos en consumo seguidos por los detergentes basados en LAS, mientras que los detergentes basados en MES presentan la carga orgánica más baja.

Dado que los MES muestran una detergencia similar a niveles de concentración menores que LAS, los detergentes basados en MES requieren menores niveles de ingredientes activos, lo que redundará en la economía de producción de esta clase de detergentes (Hoyt *et al.*, 1979). Aunque la sulfonación de ésteres fue abordada desde mediados del siglo XX (Stirton *et al.*, 1954), recientemente se ha transformado en objeto de estudio con miras a un escalamiento comercial; por ejemplo, en el Japón los ésteres metílicos de cadena media (C12/C14) se utilizan en las formulaciones de detergentes en polvo (Lion Co.) y en Estados Unidos (Stepan) los ésteres metílicos derivados del aceite de coco se emplean para detergentes líquidos y otros productos (De Groot, 1991).

MATERIALES Y MÉTODOS

Algunos autores han presentado equipos de pequeña escala para la sulfonación, tal es el caso de Hulbert y colaboradores (1967) y Gilbert y colaboradores (1953, 1955). Para el presente trabajo se ha implementado un equipamiento especial a escala laboratorio que permita el seguimiento de las variables, el cual se presenta en la figura 4. El trióxido de azufre fue generado mediante combinación del calentamiento del óleum (60%), arrastre con nitrógeno burbujeador desde el fondo del dispositivo y agitación magnética (Ishikawa *et al.*, 1986). El arrastre del SO_3 se estableció en el laboratorio como función del flujo de nitrógeno y se verificó midiendo la densidad del óleum gastado para determinar el SO_3 libre correspondiente para esa densidad y temperatura del ensayo (Kirk y Othmer, 1981; Ullmann, 1985).

Los ésteres metílicos fueron fabricados a partir de estearina hidrogenada de palma (Torres *et al.*, 2005). Es posible encontrar en la literatura diferentes estudios sobre sulfonación de ésteres metílicos para las etapas posteriores de digestión y blanqueamiento del producto sulfonado (Fabry y Giesen, 1990; De Groot, 1991; Roberts *et al.*, 1988, 1995, 2007, 2008; Yamada, 1996; US Patents 3,169,142; 4,080,372; 5,587,500), lo mismo sucede con la etapa de neutralización (Stirton, 1962, 1965; Stein *et al.*, 1975; De Groot, 1991; US Patents 5,391,783; 5,391,786; 6,657,071); sin embargo, se carece de una profundización en la primera etapa del proceso que ocurre en el sulfonador (contactor). Por esto, se considera de especial interés adelantar un estudio sobre las variables significativas del proceso que determina el grado de sulfonación efectuando ensayos a escala laboratorio.

Ensayos para determinar la cinética de la sulfonación en ésteres metílicos

La sulfonación de ésteres metílicos se lleva a cabo en dos etapas. En la primera etapa el SO_3 reacciona exotérmicamente con los ésteres metílicos llevando a la formación de productos intermedios, los cuales se transforman completamente en ésteres sulfonados luego de una segunda etapa de digestión o maduración. Roberts (1988) propone una expresión de conversión contra tiempo para la etapa de digestión. Sin embargo, debido a que la primera etapa de reacción es muy rápida no ha sido posible desarrollar una expresión

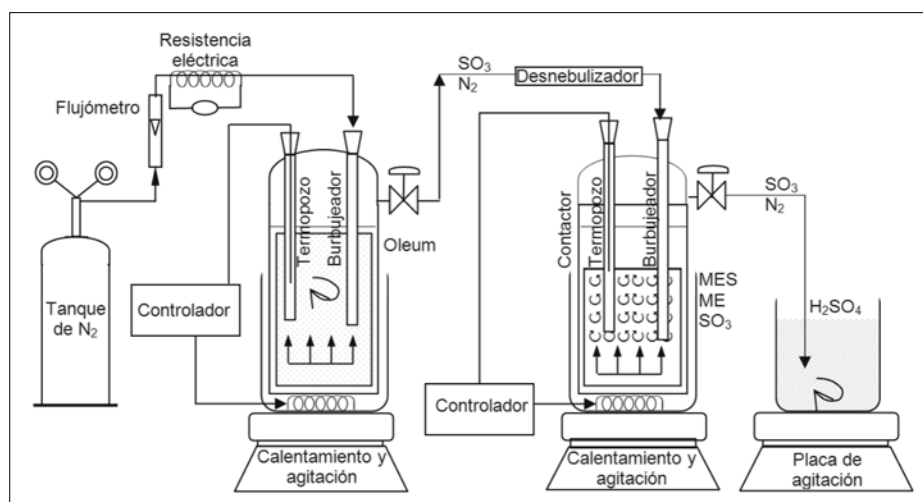


Figura 4. Dispositivo experimental (reactor de mezcla completa) para el estudio cinético de la sulfonación del estearato de metilo con SO_3 burbujeador a escala laboratorio

sión cinética para esta primera etapa de reacción. De acuerdo con lo propuesto por varios autores (Stein y Baumann, 1975; Kapur *et al.*, 1978; Nagayama, 1975; Roberts, 1988; Inagaki, 1990; De Groot, 1991; Satsuki, 1994), los productos que se forman más rápido se transforman en otros compuestos más estables conforme transcurre la reacción. Se requieren al menos tres pasos para la adición de una molécula de SO_3 , los cuales tienen que ver con la formación de complejos o aductos.

Para efectos de la determinación de un valor experimental de la velocidad de reacción se considerará que el mecanismo de reacción seguirá el siguiente camino de acuerdo con el esquema planteado en la figura 5: el SO_3 es absorbido por el ME en la reacción 1, produciéndose así el intermediario (I); éste intermediario (I) se encuentra en equilibrio activando el carbono alfa para sulfonarlo, reacción 2, y formar el intermediario (II). La reacción 3 es impulsada mediante la reacción del trióxido de azufre con el intermediario (II). Al mismo tiempo que el intermedia-

rio (II) es consumido, la reacción 3 avanza lentamente. Por lo general, en sulfonaciones poco controladas de ésteres metílicos con SO_3 , la cantidad de intermediario (III) que se obtiene varía entre 10% y 20% (Foster, 2004); sin embargo, esta cantidad puede ser reducida mediante una extensa y temperada digestión como se observa en la figura 5(b), reacción 4 en el digestor, en la cual se obtiene un producto con una coloración muy intensa para obtener así el ácido metiléster sulfonado deseado.

De acuerdo con la revisión bibliográfica se considerará que la sulfonación del metil estearato con SO_3 tiene un perfil de reacción similar al mostrado en la figura 6. La energía de activación (E_a) para el tercer paso - E_3 del diagrama- es mayor que las demás energías de activación, la velocidad total entonces depende de la velocidad a la cual las moléculas reaccionantes sobrepasan la tercera barrera de energía potencial.

Debido a que el paso controlante de la ecuación es la tercera reacción, se puede



Figura 6. Diagrama de energía potencial para un mecanismo de tres pasos en el sulfonador de ME con SO_3 , en el cual el tercero es el que determina la velocidad de reacción

considerar que los pasos anteriores se encuentran en equilibrio, lo que hace que la velocidad de reacción del proceso total sea igual a la velocidad de reacción del paso controlante.

El aumento de la transferencia de materia en los procesos de absorción en fase líquida de un soluto gaseoso se debe a reacciones en el seno de la fase líquida. Tanto la concentración de materia orgánica a sulfonar como la concentración de agente sulfonante determinan la velocidad de reacción.

Para el caso especial en que la concentración de SO_3 sea suficientemente alta -como es el caso de las reacciones de sulfonación que requieren de exceso de SO_3 para que se desarrollen- si se eleva la concentración de SO_3 , entonces la reacción en el líquido se hace de pseudo primer orden, así:

$$-r_{\text{SO}_3} = k_{\text{SO}_3} C_{\text{ME}} = (k_{\text{SO}_3}) C_{\text{ME}} = k_{\text{relativa}} C_{\text{ME}} \quad (1)$$

donde k_{relativa} es la constante específica de velocidad y representa el término exponencial $-\frac{E_a}{RT}$, que corresponde a la fracción de colisiones en la que las partículas tienen la energía mínima E_a necesaria para reaccionar; esta constante debe encontrarse experimentalmente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El objeto de los ensayos realizados en la presente investigación fue obtener una expresión matemática de la velocidad promedio de reacción para la etapa de contacto que sucede en el sulfonador -contactador entre el estearato de metilo y el SO_3 , ya que para las etapas de digestión y neutralización ya se han desarrollado

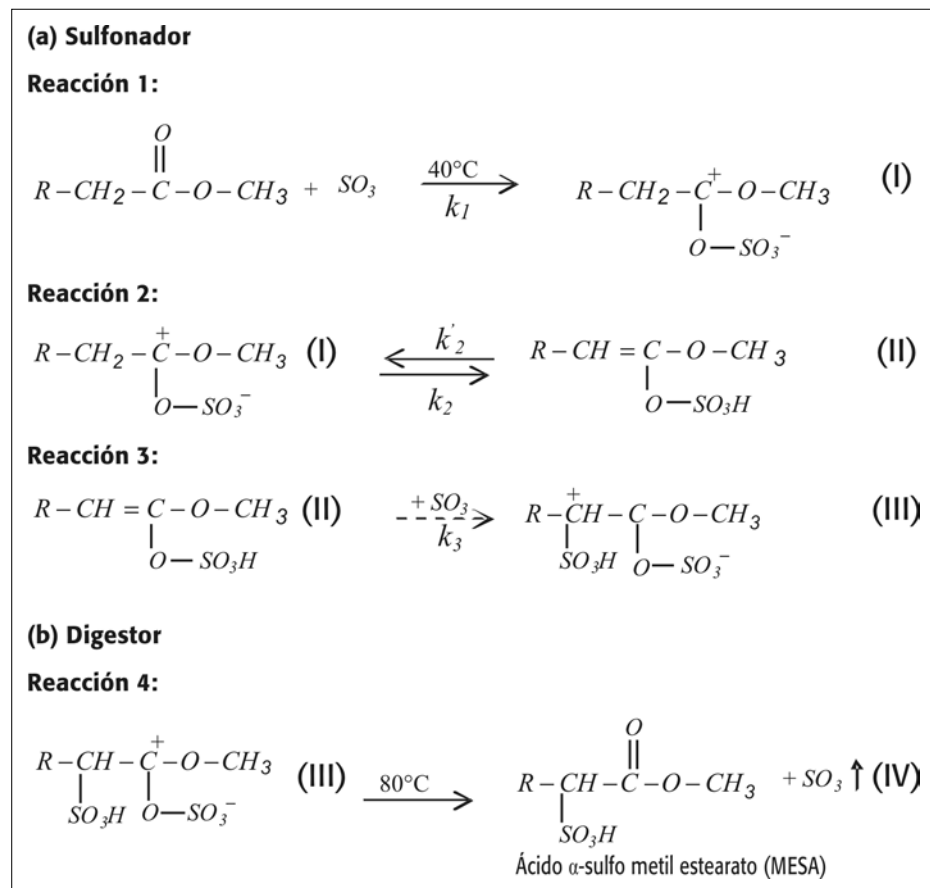


Figura 5. Mecanismo de reacción en la sulfonación de estearato de metilo: (a) tres pasos para el contactor y (b) globalizada para la etapa de digestión (Torres *et al.*, 2004)

ecuaciones cinéticas. El procedimiento consistió en medir las concentraciones de los reactivos a pequeños intervalos de tiempo conforme la reacción procede y con los datos obtenidos construir un gráfico, programando una serie de ensayos a temperatura constante para hallar la velocidad inicial (Mishra y Kapoor, 1978; Masterton y Hurley, 2003).

Se cargaron los ésteres metílicos y se llevaron a la temperatura del ensayo, para determinar velocidades para reacciones rápidas, usando el método de flujo se mantiene una solución fresca de líquido orgánico y se va adicionando gradualmente el otro reactante sulfonante a fin de poder medir el cambio de concentración, para así utilizar temperaturas que permitan que la reacción deseada proceda a una velocidad razonable, sin aumentar la velocidad de reacciones secundarias inaceptables. Se utilizó el flujo de nitrógeno grado analítico con flujo regulado entre 20 a 100 ml/min para obtener un porcentaje de 4% a 5% v/v de SO₃ en la mezcla gaseosa, ajustando una relación molar SO₃/ME de 1. Se cargó el estearato manteniéndolo agitado a la temperatura del proceso y al iniciar el burbujeo del agente sulfonante empezó a registrarse el tiempo de reacción. Se tomaron muestras de la mezcla reaccionante a intervalos de tiempo definidos. El tiempo de cada ensayo fue de 10 minutos. El gas de arrastre fue nitrógeno.

En las tablas 1 a 3 se presentan los datos obtenidos para la sulfonación de estearato de metilo determinados a la temperatura de proceso. Se observa en los resultados presentados que la velocidad de la reacción disminuye a medida que decrece la concentración del reactante gaseoso. Para obtener una expresión matemática -que describa la variación de la velocidad en función de la concentración del reactante y que incluya la constante específica de velocidad k_{rel} - se midió la velocidad de desaparición del componente orgánico; lo cual puede lograrse por la facilidad de determinar el aceite libre o metiléster no sulfonado.

La constante específica de velocidad, k_{rel} mide la influencia de otros factores como la temperatura sobre la reacción y, en cierto modo, es una medida de la tendencia de la reacción a verificarse. Gene-

Tabla 1. Datos cinéticos para la sulfonación de estearato de metilo con SO₃ a 313 K

Experimento	Tiempo t (min)	Porcentaje de aceite libre %	Concentración del aceite libre C (Kmol/m ³)	Velocidad calculada de $\Delta C/\Delta t$ ^{2/}		
				Δt	ΔC	$\Delta C/\Delta t$
	0	100	3,014			
1	1	83,5	2,517	1	0,497	0,497
2	3	75,2	1,894	3	0,623	0,126
3	5	70	1,518	5	0,376	0,247
4	10	66	1,014	10	0,504	0,128

¹ Porcentaje de aceite libre = $\frac{\text{Peso de residuo}}{\text{Peso de la muestra}} \times 100$ (2) Extracción con éter de petróleo.

² Razón de cambio de las concentraciones $\frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$ (3).

Tabla 2. Datos cinéticos para la sulfonación de estearato de metilo con SO₃ a 318 K

Experimento	Tiempo t (min)	Porcentaje de aceite libre %	Concentración del aceite libre C (Kmol/m ³)	Velocidad calculada de $\Delta C/\Delta t$		
				Δt	ΔC	$\Delta C/\Delta t$
	0	100	3,014			
1	1	74,5	2,22	1	0,794	0,794
2	3	71	1,57	3	0,65	0,216
3	5	68,3	1,09	5	0,48	0,096
4	10	66	0,665	10	0,43	0,043

Tabla 3. Datos cinéticos para la sulfonación de estearato de metilo con SO₃ a 323 K

Experimento	Tiempo t (min)	Porcentaje de aceite libre %	Concentración del aceite libre C (Kmol/m ³)	Velocidad calculada de $\Delta C/\Delta t$		
				Δt	ΔC	$\Delta C/\Delta t$
	0	100	3,014			
1	1	62	1,869	1	1,145	1,145
2	3	57	1,062	3	0,807	0,269
3	5	70	0,742	5	0,320	0,064
4	10	57	0,423	10	0,319	0,032

ralmente, valores grandes de k_{rel} corresponden a reacciones rápidas y valores pequeños, a lentas; por lo anterior se tomó la velocidad inicial como la representativa de las velocidades puesto que representan las mayores barreras para la formación del complejo activado. Asumiendo que la velocidad de reacción es de pseudo

primer orden respecto al estearato de metilo, y reemplazando los valores de los datos cinéticos presentados en las tablas 4, 5 y 6 se calcularon $k_{40^\circ C}$, $k_{45^\circ C}$ y $k_{50^\circ C}$ útiles para determinar la energía de activación. Se utilizaron estas temperaturas: 40, 45 y 50°C debido a que con el aumento de la temperatura todas las reacciones se

Tabla 4. Determinación de la constante de velocidad a 313 K

Experimento	Concentración de ME C (Kmol/m ³)	Velocidad, $Kmol/m^3 \cdot min$ $\Delta C/\Delta t$	Constante de velocidad, s^{-1} $K_{40^\circ C}$
1	2,517	0,497	0,197
2	1,894	0,126	0,066
3	1,518	0,247	0,162
4	1,014	0,128	0,126

Tabla 5. Determinación de la constante de velocidad a 318 K

Experimento	Concentración de ME C (Kmol/m ³)	Velocidad, Kmol/m ³ min ΔC/Δt	Constante de velocidad, s ⁻¹ K _{45°C}
1	2,22	0,794	0,357
2	1,57	0,216	0,137
3	1,09	0,096	0,088
4	0,665	0,043	0,665

Tabla 6. Determinación de la constante de velocidad a 323 K

Experimento	Concentración de ME C (Kmol/m ³)	Velocidad, Kmol/m ³ min ΔC/Δt	Constante de velocidad, s ⁻¹ K _{50°C}
1	1,869	1,145	0,612
2	1,062	0,269	0,253
3	0,742	0,064	0,086
4	0,423	0,032	0,075

aceleran, incluyendo las reacciones secundarias indeseables.

Las constantes de velocidad relativa encontradas a las temperaturas especificadas se presentan en las tablas 4, 5 y 6.

Conociendo la expresión de la velocidad para la reacción y su constante específica de velocidad a diferentes temperaturas, se puede calcular la energía de activación mediante la ecuación de Arrhenius: $\ln k = -\frac{Ea}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A$ (4)

La ecuación (4) representa una línea recta $y = -mx + b$ (5), cuya pendiente es negativa. Si se hace el gráfico de $\ln k$ frente a $1/T$, se encuentra la pendiente de las líneas que es $-Ea/R$, y su intercepto con el eje y simboliza $\ln A$. La figura 7 representa un intervalo de sensibilidad determinado entre la velocidad inicial y un tiempo corto, el cual será utilizado en el modelamiento matemático para determinar los valores que mejor ajusten los datos entre el rango especificado en la tabla 7. El factor preexponencial A se determina usando la intercepción de las funciones con la ordenada: $\ln A_1 = 34,941$ y $\ln A_2 = 43,888$, entonces, $A_1 = 1,5 \times 10^{15}$ y $A_2 = 1,14 \times 10^{19}$.

Considerando la reacción global, el factor $e^{-\frac{Ea}{RT}}$, representa la fracción de moléculas que adquiere la energía de activación necesaria para una reacción exitosa. La ecuación de Arrhenius también se aplica a

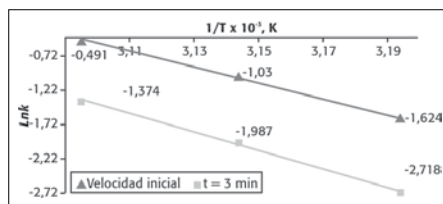


Figura 7. Efecto de la temperatura sobre la constante de velocidad en la sulfonación de ésteres metílicos

las reacciones de muchos pasos. Un mecanismo de un sólo paso bimolecular como el que se muestra en la figura 8 sería consistente con la ecuación de velocidad puesto que de la estequiometría de la reacción global se obtendría: $-r = kC_{ME}C_{SO_3}$ (8)

Tabla 7. Intervalo de sensibilidad de valores de la pendiente y el factor de orientación

Función	$-Ea/R$, K	Factor de orientación, A	R^2
$\ln k = -\frac{11446}{T} + 34,941$ (6)	11446	$1,5 \times 10^{15}$	0,995
$\ln k = -\frac{14761}{T} + 43,888$ (7)	14761	$1,14 \times 10^{19}$	0,998

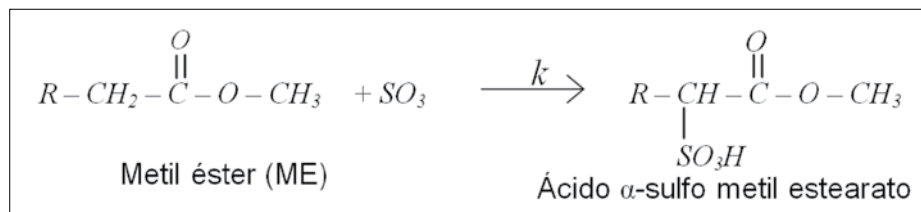


Figura 8. Esquema global de reacción para la obtención del ácido sulfo estearato de metilo

Con base en los resultados obtenidos se halló por medio de un procedimiento iterativo, una expresión equivalente para el modelo matemático de la sulfonación de estearato de metilo en el reactor de película, que estuviera dentro del intervalo de sensibilidad, y el resultado encontrado para la energía de activación $Ea/R = 14350$ K, y el factor de frecuencia $A = 1,4 \times 10^{19}$ s⁻¹.

Determinándose así la siguiente ecuación de velocidad:

$$-r = kC_{ME}C_{SO_3} \quad k = 1.14 \times 10^{19} e^{-\frac{14350}{T}} \text{ m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s} \quad (9)$$

La ecuación 9 es de segundo orden en general, aunque de primer orden con respecto a cada uno de los dos reactantes, porque es proporcional a la concentración de los reactivos ME y SO₃.

CONCLUSIONES

Los ensayos realizados en el laboratorio permitieron la deducción de una cinética de segundo orden para el mecanismo de reacción propuesto; esta velocidad de reacción describe adecuadamente la sulfonación con SO₃ de ésteres metílicos derivados de la estearina hidrogenada de palma.

Se verificó la cinética de segundo orden de la reacción global del proceso de sulfonación de ésteres metílicos con SO₃ así: $-r = kC_{SO_3}C_{ME}$ donde la constante cinética como función de la temperatura es: $k = 1,14 \times 10^{19} e^{-14350/T}$.

La energía de activación calculada a partir de la constante cinética para la reacción global, comprueba que aunque la reacción de sulfonación de los ésteres es rápida, no es instantánea, probablemente debido al mecanismo de reacción de tres pasos en el contactor.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue apoyado por el Instituto Colombiano para el Desarrollo de la Ciencia y la Tecnología "Francisco José de Caldas" – Colciencias bajo el contrato RC 389–2003 código 11010814678, y el Programa de Apoyo a Doctorados Nacionales a través del Convenio 067/2002 con la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá.

REFERENCIAS

- Ahmad S, Siwayanan P, Abd Murad Z, Abd Aziz H, Seng Soi H. 2007. Beyond Biodiesel. Methyl Esters as the Route for the production of Surfactants Feedstock. *International News on Fats, Oils and Related Materials* 18: 216-220.
- De Groot WH. 1991. *Sulphonation Technology in the Detergent Industry*. Netherlands. Kluwer Academic Publisher.
- Edwards BE. 1976. The mechanism of sulphonation and sulphation. *Surfactant Science Series, Anionic Surfactants*. Part 1, volume 22, New York, Wiley Interscience.
- Fabry B, Giessen B. 1990. α -Estersulfonate auf basis unterschiedlicher alkohole. *Tenside Surfactants Detergents* 27(4): 243-248.
- Foster NC. 1997. Manufacture of methyl esters sulfonates and other derivatives. En: *Presentation outlines of the Soaps, Detergents and Oleochemicals Conference and Exhibit, AOCs Publication, Chapter 9*. The Chemithon Corporation, 261-287.
- Ghazali R. 1999. Biodegradation and the evaluation of chemicals in the environment. *Palm Oil Development* 27: 10-19.
- Gilbert EE, Veldhuis B, Carlson EJ, Giolito SL. 1953. Sulfonation and sulfation with sulfur trioxide. *Industrial and Engineering Chemistry* 45(9): 2065-2072.
- Gilbert EE, Veldhuis B. 1955. Sulfonation with sulfur trioxide. *Industrial and Engineering Chemistry* 47(11): 2300-2303.
- Gilbert EE. 1965. Sulfonation and related reactions. New York. Interscience.
- Hovda K. 1993. Methyl ester sulphonation: process optimization. En: *Proceedings of the 1993 PORIM International Palm Oil Congress: Update and vision chemistry and technology*. Kuala Lumpur, 263-272.
- Hoyt JL, Sones EL, Sooter AJ. 1979. Separation and quantitative determination of active ingredients in detergent formulations. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 56: 701-703.
- Hulbert RC, Knott RF, Cheney HA. 1967. Apparatus for small scale sulfonation with SO_3 . *Soap and Chemical Specialties* 42(6): 88-134.
- Inagaki T. 1990. Development of α -sulfo fatty acid esters. *Proceedings of the 1990 AOCs: World Conference on Oleochemicals into the 21st Century*, Edited by Thomas H. Applewhite. Kuala Lumpur, 269-271.
- Ingegard J, Martin S. 2001. Surfactants based on fatty acids and other natural hydrophobes. *Journal of Colloid and Interface Science* 6: 178-188.
- Irazoqui HA, Isla MA. 1996. Oportunidades de investigación y desarrollo en el área de la Oleoquímica a partir de aceites vegetales, producción de moléculas precursoras. *Aceites y Grasas*, 2(23): 192-198.
- Ishikawa H, Miki T, Okamoto M, Hikita H. 1986. Gas desorption from liquids: Mass transfer and drag coefficients for single bubbles in free rise through newtonian liquids. *Chemical Engineering Science* 41(9): 2309-2319.
- Kapur BL, Solomon JM, Bluestein BR. 1978. Summary of the technology for the manufacture of higher alpha-sulfo fatty acid esters. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 55: 549-557.
- Kirk RE, Othmer DF. 1981. *Encyclopedia of Chemical Technology*. USA. John Wiley & Sons. 3th edition, 13: 678-705; 22: 190-210.
- Lim WH, Ahmad S, Ismail Z. 2000. Physico-chemical properties of binary systems of alpha-sulphonated methyl ester derived from palm stearin and anionic surfactants. *Journal of Oil Palm Research* 12(2): 20–28.
- MacArthur BW, Brooks B, Sheats WB, Foster NC. 1999. Meeting the challenge of methylester sulfonation. En: *Proceedings of the 1999 PORIM International Palm Oil Congress: Emerging technologies and Opportunities in the Next Milenium*, 229-250.
- Masterton WL, Hurley CN. 2003. *Química: Principios y Reacciones*. 4^a. edición. Madrid, Thomson.
- Maurer EW, Weil JK, Linfield WM. 1977. The biodegradation of esters of α -sulfo fatty acids. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 54: 582-584.
- Mishra KK, Kapoor ML. 1978. Kinetics of liquid-gas reactions through bubbles. *Hydrometallurgy* 3(1): 75-83.
- Moretti GF, Adami I. 2002. SO_3 -Sulphonation: Evolution of process design as a function of update feedstock and surfactant quality specifications. R&D Department-Ballestra, sp.
- Nagayama M, Okuma O, Sakatani T, Hashimoto S, Noda S. 1975. *Yukagaku* 24: 395.
- Ong ASH, Kifli H, Hassan H, Chow CS. 1990. Palm oil as oleochemical raw materials. En: *Proceedings of the 1990 AOCs: World Conference on Oleochemicals into the 21st Century*. Thomas H. Applewhite (ed.), Kuala Lumpur, 82-87.
- Roberts DW, Jackson PS, Saul CD, Clemett CJ, Jones K. 1988. A kinetic and mechanistic investigation of ester sulphonation. En: *Proceedings of 2nd World Surfactants Congress*. Paris. ASPA (Syndicat National des Fabricants d'Agents de Surface et Produits Auxiliaires Industriels) II: 38-41.
- Roberts DW. 1992. Qualitative correlations for the effects of chain branching on aquatic toxicity and micellisation of anionic surfactants. *Comunicaciones presentadas a las Jornadas del Comité Español de la Detergencia*, 23: 81-92.
- Roberts DW, Jackson PS, Saul CD, Clemett CJ, Allan A, Hodge RA. 1995. Intermediate by-products in methyl ester sulphonation. *Comunicaciones presentadas a las Jornadas del Comité Español de la Detergencia*, 26: 27-37.
- Roberts DW, Garret P. 1999. Esther sulphonates derived from non-methyl esters. En: *Proceedings of the 1999 PORIM International Palm Oil Congress: Emerging technologies and Opportunities in the Next Milenium*, 209-215.
- Roberts DW. 2007. The origin of color formation in methyl ester sulfonation. *Comunicaciones presentadas a las Jornadas del Comité Español de la Detergencia*, 37: 153-159.
- Roberts DW, Giusti L, Forcella A. 2008. Chemistry of methyl ester sulfonates. A supplement special to *International News on Fats, Oils and Related Materials*. Surfactant from Biorenewable Resources No. 5.
- Satsuki T. 1994. Methyl ester sulfonates: A surfactant based on natural fats. Lion Corporation, Fabric Care Research Labs. En: *Proceedings of the 3rd World Conference on Detergents: Global Perspectives*. Arno Cahn (ed.). New York, AOCs Press, 135-140.
- Stein W, Baumann H. 1975. α -sulfonated fatty acids and esters: manufacturing process, proprieties, and applications. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 52: 323-329.
- Stirton AJ, Weil JK, Bistline RG. 1954. Surface-active proprieties of salts of alpha-sulfonated acids and esters. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 31: 13-16.
- Stirton AJ. 1962. α -Sulfo fatty acids and derivatives synthesis, proprieties and use. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 39: 490-496.
- Stirton AJ, Weil JK, Bistline RG. 1962. Sodium salts of alkyl esters of α -sulfo fatty acids, wetting, lime soap dispersion and related

- properties. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 39: 128.
- Stirton AJ, Bistline RG, Barr EA, Nuñez-Ponzoa MV. 1965. Salts of alkyl esters of α -sulfopalmitic and α -sulfostearic acids. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 42:1078-1081.
- Torres JA, Rivas AI, Lizarazo F, Castañeda WJ. 2003. Oleoquímica, coyuntura de investigación y desarrollo en el área de aceites vegetales. En: *Memorias XXII Congreso Colombiano de Ingeniería Química*, 58-63.
- Torres JA, Sánchez FJ, Narváez PC, Ponce de León LF. 2004. Mecanismo de reacción para la sulfonación de ésteres metílicos con trióxido de azufre. *Química e Industria* 24(2): 22-28.
- Torres JA, Sánchez FJ, Narváez PC, Ponce de León LF. 2005. Obtención de estearato de metilo derivado de la estearina hidrogenada derivada de aceite de palma. *Revista de Investigaciones* 4(2): 150-162.
- Torres JA, Rodríguez JM. 2007. Estudio comparativo de arcillas decolorantes utilizadas industrialmente en la operación de blanqueo de aceites de palma. *Publicaciones e Investigación*, 1(1): 49-59.
- Torres JA, Sánchez FJ. 2008. Propiedades fisicoquímicas de la mezcla líquida de estearato de metilo / ácido sulfo estearato de metilo. *Publicaciones e Investigación* 2(1): 97-118.
- Ullmann F. 1985. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 5th edition. VCH Verlagsgesellschaft mbh, A14, A25.
- Wade LG. 1993. *Organic Chemistry*. 2nd. edition. México. Prentice-Hall Hispanoamericana.
- Yamada K, Matsutani S. 1996. Analysis of the dark colored impurities in sulfonates fatty acid methyl ester. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 73: 121-125.