



UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA

**INCORPORADA A LA U. N. A. M.
ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS
INGENIERIA QUIMICA**

**"OBTENCION DE ESTERES METILICOS
DERIVADOS DEL ACEITE DE COCO
POR TRANSESTERIFICACION"**

JOSE ERNESTO MAUREL REYNAUD

1967



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO QUE REVISÓ Y APROBÓ LA PRESENTE TESIS

Presidente Prof.	ING. QUIM. ALBERTO URBINA DEL RAZO
Vocal.	ING. QUIM. ALEJANDRO PURÓN de la B.
Secretario .	ING. QUIM. HOMERO FUENTES.
1er. Suplente	ING. QUIM. CUDBERTO RAMÍREZ.
2o. Suplente	ING. QUIM. ALBERTO OBREGÓN P.

Sitio donde se desarrolló el tema :

STOFFEL Y CIA. S. A

Sustentante	JOSE ERNESTO MAUREL REYNAUD
Asesor del tema	ING. QUIM. HOMERO FUENTES.
Asesor técnico	ING. QUIM. ERNESTO E. STRAUB V.

MEXICO D. F.

1967

A MIS PADRES

Y HERMANOS

A STOFFEL Y CIA. S. A.

Y EN ESPECIAL AL ING.

ERNESTO E. STRAUB.

MIS AGRADECIMIENTOS

POR SU AYUDA Y FACILI-

DADES PRESTADAS PARA

EL DESARROLLO DE ES-

TA TESIS

C O N T E N I D O

I N T R O D U C C I O N

- I CARACTERISTICAS DE LOS ESTERES METILICOS DERIVADOS -
DEL ACEITE DE COCO
- II BASES TEORICAS Y FUNDAMENTOS DE LA REACCION QUIMICA
PARA SU OBTENCION
- III ENSAYOS EN LABORATORIO.
- IV CINETICA DE LA REACCION.
- V CONTROL DE CALIDAD DEL PRODUCTO.
- VI COMPARACION CON PRODUCTOS SIMILARES.
- VII REACTOR UTILIZADO EN LA ELABORACION DEL PRODUCTO.
- VIII COSTO DE PRODUCCION.
- IX DISCUSION DE RESULTADOS.

C O N C L U S I O N E S . -

B I B L I O G R A F I A . -

I N T R O D U C I O N

Los ésteres metílicos derivados del aceite de coco, usados como una de las materias primas necesarias en la fabricación de amidas - con un elevado peso molecular, habían estado siendo importados y posteriormente adquiridos en México, por la compañía química para la cual se hizo esta investigación.

Analizando en forma minuciosa su programación de producción, llegó a la conclusión de poder disponer de un tiempo, en el cual se podrían fabricar los ésteres metílicos necesarios, para cubrir la demanda de la planta.

En su laboratorio de investigaciones, se hizo posible la realización de un estudio sobre la producción de dichos ésteres metílicos, por medio de un proceso sencillo, rápido y económico, haciendo uso de uno de los reactores de propósitos múltiples que se tienen en la planta.

El alcance del estudio, se limitó con la fabricación práctica del producto, sobre de la cual se calcularon los costos de producción del producto basándose en el sistema seguido por la compañía.

Actualmente, los ésteres metílicos derivados del aceite de coco, generalmente son producidos a partir de los ácidos grasos extraídos del mismo aceite, de los cuales se hace una separación por destilación de

alguno en especial el cual se esterifica con alcohol metílico, obteniéndose así mezclas de composiciones muy variadas de ésteres metílicos para diversas aplicaciones industriales. Pero cuando se desea obtener una mezcla de ésteres metílicos derivados del aceite de coco, el procedimiento puede ser aún más rápido por medio de una reacción directa entre el aceite de coco y el alcohol metílico, este proceso llamado transesterificación trae consigo la simplificación de la producción y una considerable reducción del tiempo total empleado para su elaboración.

Estas son unas de las principales causas que orientaron la investigación hacia el proceso antes mencionado encontrándose resultados satisfactorios y los datos arrojados por ésta investigación, formaron uno de los factores principales, sobre de los cuales la compañía realizó un estudio detenido, con la aprobación final para la elaboración de los ésteres metílicos para cubrir la demanda interna de la planta.

C A P I T U L O I

CARACTERISTICAS DE LOS ESTERES METILICOS DERIVADOS DEL ACEITE DE COCO.

I.1. APLICACION INDUSTRIAL.

Los ésteres metílicos de ácidos grasos son productos de esterificación de ácidos grasos de elevado peso molecular provenientes de aceites y grasas animales y vegetales, con alcohol metílico.

Los ésteres metílicos de ácidos grasos representan valiosas - sustancias que principalmente se emplean como productos intermedios, tanto para la fabricación de materias básicas químicas, como también de productos finales, para los más diferentes campos de aplicación.

El empleo de ésteres metílicos de ácidos grasos para la fabricación de derivados de ácidos grasos, posee frente a los correspondientes ácidos grasos, la ventaja de que las reacciones de transformación con otros componentes químicos, tienen lugar mas fácil y rápidamente, necesitando menor gasto de energía y dando lugar a menos productos.

De éste modo, mediante reacciones de ésteres metílicos de ácidos grasos con alcoholes o aminas, es posible fabricar productos aplicables en las diferentes ramas industriales, como por ejemplo ; mono, di, y triglicéridos de ésteres de ácidos grasos y alcoholes grasos que juntamente con Mono-ésteres y diésteres etilenglicólicos de ácidos grasos y

Esteres poliglicólicos de ácidos grasos encuentran aplicación en la fabricación de productos cosméticos.

Alcohol-ésteres de ácidos grasos para la fabricación de resinas sintéticas.

Amidas de ácidos grasos, para la elaboración de plásticos, así como ceras.

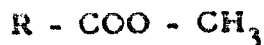
Alcanoamidas de ácidos grasos, para la fabricación de detergentes y productos de limpieza, así como productos cosméticos.

Entre este numeroso grupo de ésteres metílicos de ácidos grasos, se encuentran los ésteres metílicos derivados de ácidos grasos de aceites de coco, de los cuales puede decirse, que su principal aplicación entre otros, está en la producción de amidas de elevado peso molecular, las cuales por derivarse de éstos ácidos grasos del aceite de coco, adquieren propiedades muy especiales, que son aprovechadas por la industria cosmética, ya que no afectan la piel ni el cuero cabelludo y le proporcionan a los cosméticos características muy apreciadas por sus fabricantes.

I. 2. COMPOSICION.

El producto es una mezcla de varios ésteres metílicos y el porcentaje en que se hallan, está relacionado con la cantidad preexistente de ésteres en el aceite de coco, del cual fueron obtenidos.

La fórmula general de los ésteres metílicos es la siguiente :



Pueden existir tres tipos de ésteres metílicos en la mezcla, los cuales se diferencian por poseer uno o dos enlaces dobles, en el radical R o ninguno. Las fórmulas son muy semejantes, ya que en los tres casos la formación de las cadenas es del tipo lineal, por ser ésta la forma de los radicales que posee el aceite de coco del cual se derivan.

La constitución de éstos ésteres está dada de la siguiente forma ;



en donde n puede tener valores de :

$$n = 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 .$$

la constitución de la cadena es lineal y sin dobles enlaces.

El porcentaje en que se encuentran éstos ésteres metílicos es el siguiente :

$C_n H_{2n-1} O_2 - CH_3$	P. M.	% límite	% promedio
$C_6 H_{11} O_2 - CH_3$	120	0.2 - 0.8	(0.5)
$C_8 H_{15} O_2 - CH_3$	148	6 - 9	(8.0)
$C_{10} H_{19} O_2 - CH_3$	186	6 - 10	(7.0)
$C_{12} H_{23} O_2 - CH_3$	214	44 - 51	(48.0)
$C_{14} H_{27} O_2 - CH_3$	242	13 - 18	(17.0)
$C_{16} H_{31} O_2 - CH_3$	270	8 - 10	(9.0)
$C_{18} H_{35} O_2 - CH_3$	298	1 - 3	(2.0)



en donde n puede tener valores de ;

$$n = 16, 18$$

La constitución de la cadena es lineal y con un doble enlace.

El porcentaje en que se encuentran éstos ésteres metílicos es el siguiente :

$C_n H_{2n-3} O_2 - CH_3$	P. M.	% limite	% promedio
$C_{16} H_{29} O_2 - CH_3$	268	0 - 0.4	(0.2)
$C_{18} H_{33} O_2 - CH_3$	290	5.5 - 7.5	(7.0)



en donde n puede tener valores de ;

$$n = 18$$

La constitución de la cadena es lineal y con dos dobles enlaces.

El porcentaje en que se encuentran éstos ésteres metílicos es

el siguiente :

$C_n H_{2n-5} O_2 - CH_3$	P. M.	% limite	% promedio
$C_{18} H_{31} O_2 - CH_3$	294	0 - 2.5	(1.3)

(El porcentaje promedio de cada componente es con el que en la mayor parte de las veces se encuentra en la mezcla).

I. 3. PROPIEDADES FISICAS .

Tomando en consideración que las propiedades físicas de un compuesto, son las que se manifiestan sin alterar la composición de su molécula, podemos enumerar las siguientes .

I. 3 A. CARACTERÍSTICAS :

I. 3A.1 punto de fusión : - 8 °C aprox.

I. 3A.2 punto de ebullición : 210 - 220 °C.

I. 3A.3 densidad @ 20 °C; 0.868 g/ml.

I. 3A.4 viscosidad @ 20 °C ; 10 -13 c.p.

I. 3A.5 solubilidad @ 20 °C ; en alcohol metílico y etílico, infinita - en agua; nula.

* I. 3A.6 peso molecular aparente : 219.532

I. 3 B APARIENCIA .-

I. 3B.1 color; generalmente incoloro y en ocasiones con matiz amarillento si tiene impurezas.

I. 3B.2 olor; agradable.

I. 4. PROPIEDADES QUÍMICAS.

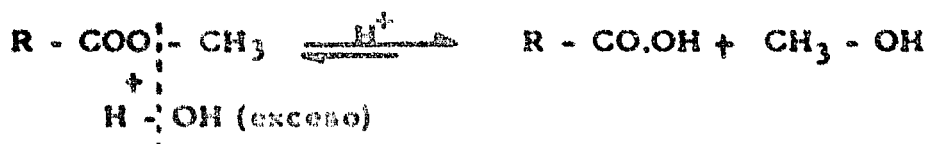
Las propiedades químicas de los ésteres metílicos derivados de aceite de coco, son las típicas de los ésteres normales de cadenas pequeñas, sin embargo existen unas propiedades de especial interés en esta investigación, las cuales nos llevan a la producción de otros compuestos que tienen importancia para esta compañía química.-

* (ver cap. III.- III 2A.1.)

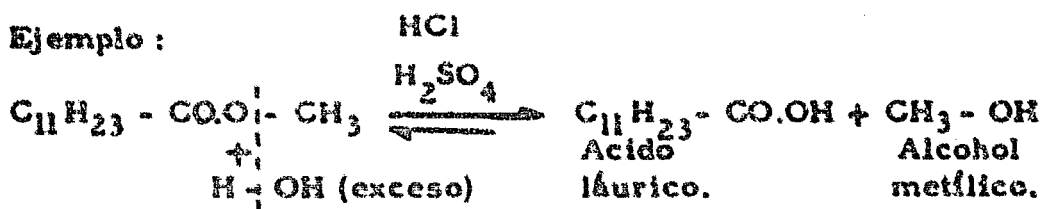
I. 4 A REACCIONES TÍPICAS.

I. 4A.1 hidrólisis :

en presencia de agua los ésteres metílicos se descomponen obteniéndose el ácido graso y el metanol de la siguiente forma :

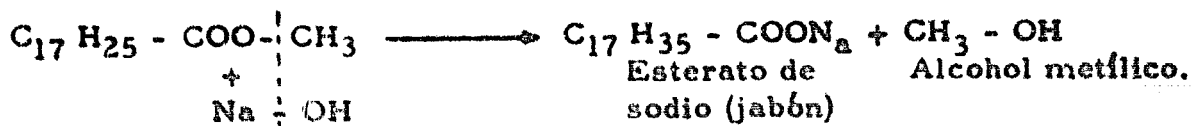
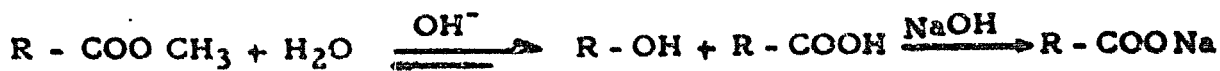
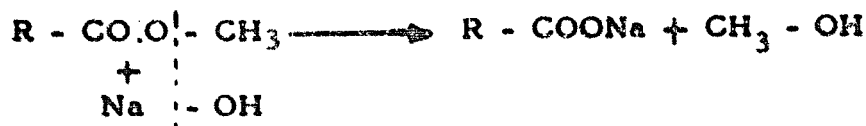


Ejemplo :



cualquiera de los ésteres metílicos que forman la mezcla tienen esta propiedad dándonos el respectivo ácido graso y metanol.

I. 4A.2 Saponificación. (hidrólisis alcalina). Es una hidrólisis que se verifica en presencia de una base, en vez de ácido se obtendrá su sal, y tratándose de los ácidos grasos de peso molecular elevado, éstas sales reciben el nombre de jabones;



I. 4A.3 Alcohólisis. El alcohol que forma parte de un éster - puede ser reemplazado por otro alcohol, siempre que ésta operación se lleva a cabo en presencia de un catalizador que puede ser un alcoholato o un ácido. Esta operación tiene lugar con facilidad cuando se trata de reemplazar un alcohol de peso molecular elevado - por uno de menor peso molecular. En éste caso partí culas como el alcohol a reemplazar es pequeño la alcohólisis no se lleva a cabo en forma simple. Sin em bargo se puede hacer el intercambio con otro alcohol de mayor peso molecular como el etílico y un catali- zados ácido.



I. 4 B REACCIONES DE ESPECIAL INTERES.

Existe otro tipo de reacciones por medio de las cuales se pueden obtener amidas de un alto peso molecular partiendo de los ésteres metílicos.



ésta es una de las aplicaciones principales de los ésteres en la compa- ñía para la cual se hizo la investigación.-

I. 5 . MANEJO Y PRECAUCIONES .

I. 5A. PROTECCION PERSONAL.

Los ésteres metílicos derivados del aceite de coco son compuestos no tóxicos, esencialmente no son irritantes y son inofensivos.

Las normas de higiene industrial comunes aplicadas a éste caso son satisfactorias para el manejo de este producto.

La protección personal para el manejo de este producto es simple y puede constar de guantes de hule y goggles para protección de los ojos en caso de ser vertido y exista la probabilidad de una salpicadura. (Al contacto con los ojos puede producir irritación leve de poca importancia y en la piel, al cabo de exposiciones continuas, resequera leve).

1.5B Manejo y almacenamiento del producto.

Por lo general éste producto es envasado en tambores de fierro laqueados en su interior y con una capacidad de 200 litros. Para su traslado por medio de carretillas para tambores, se requiere el uso de botas con casquillo protector para el trabajador.

Respecto al almacén de éste producto se puede decir que no requiere especial cuidado como otros, ya que no es inflamable ni tóxico y solo presentaría peligro al ser calentado a más de 80 °C de temperatura ya que se vuelve in-

flamable. Por prevención pueden colocarse cerca, uno o varios extintores de incendio, según la cantidad almacenada, los cuales pueden ser de polvo químico o CO_2 - comprimido.

En caso de incendio se debe evitar el tratar de extinguir lo con agua en forma de chorro, debido a que pesa menos que ésta y sólo se consigue extenderlo más complicándose la situación. Sin embargo es posible usarla en forma de "niebla" ya que en esa forma es posible ahogar las llamas por la eliminación del aire necesario para la combustión.-

C A P I T U L O II

BASES TEORICAS Y FUNDAMENTOS DE LA REACCION QUIMICA PARA SU OBTENCION.

II. 1 - TRANSESTERIFICACION.

La reacción por medio de la cual se intentan fabricar los ésteres metílicos derivados del aceite de coco, recibe el nombre de transesterificación, pero también se le conoce como alcohólisis o inter-esterificación.

Puede decirse que una transesterificación es, la esterificación de un éster; en otras palabras, partiendo de un éster y reemplazando el alcohol que forma parte de él por otro alcohol obtenemos un nuevo éster. Esta operación tiene lugar con facilidad sobre todo cuando se trata de reemplazar un alcohol de peso molecular elevado por uno de menor peso molecular, aunque siendo inverso el reemplazamiento, las dificultades son mínimas tomando en consideración la intervención de catalizadores que favorezcan la reacción.

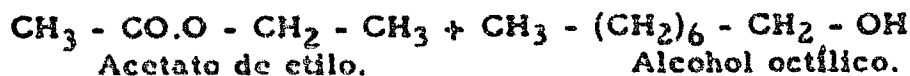
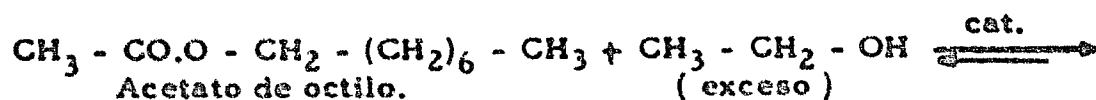
II. 1 . A BASE TEORICA .



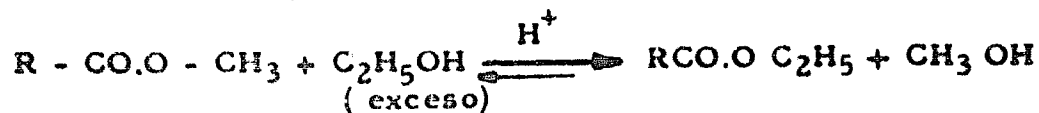
En la reacción anterior podemos observar que esencialmente se produce un intercambio entre los radicales R' y R'' siendo R' el alcohol que forma parte del éster y R'' el alcohol que reemplazará al pri-

mero. Para que se lleve a cabo la transesterificación, es necesario que haya un exceso del alcohol que se desea introducir, por que de lo contrario se llegará a un equilibrio entre reactivos y productos.

Existen algunos ejemplos clásicos de alcoholisis ó transesterificación entre ellos figuran la obtención del acetato de etilo partiendo del acetato de octilo, en el cual un alcohol de menor peso molecular que el que forma al éster, reemplaza al mismo en presencia de un Alcoholato como catalizador :

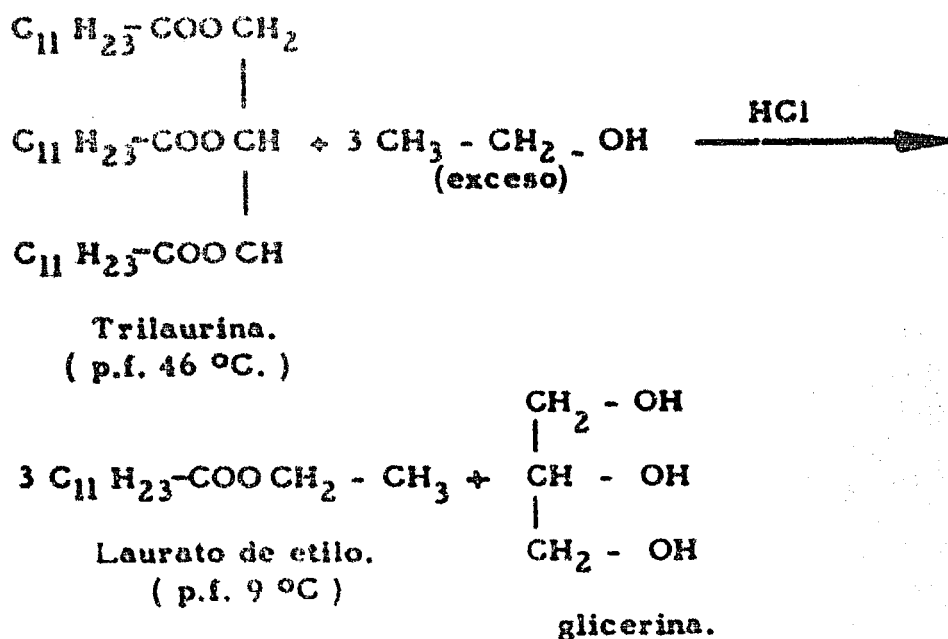


otro caso clásico sería, el de un éster metílico de un ácido frente a un exceso de alcohol etílico que contenga una ligera proporción de ácido clorhídrico anhidro o de ácido sulfúrico concentrado, obteniéndose el éster etílico del ácido. Por influjo del catalizador ácido se establece un equilibrio entre los ésteres de ambos alcoholes, cuya proporción depende de las cantidades relativas de alcohol metílico o etílico ya sea en forma libre o combinada :



De la misma forma, un éster etílico se puede transformar en un derivado metílico mediante la reacción de transesterificación. Mediante la acción catalítica del óxido de sodio se consigue también, un rápido intercambio de grupos alcohilo.

La obtención de laurato de etilo a partir del glicérido trilaurina, recuperando la glicerina, constituye una aplicación técnica de la reacción de transesterificación. Hirviendo el glicérido a reflujo con etanol y con ácido clorhídrico; resulta el éster etílico, el cual se separa de la glicerina que posteriormente se recuperara :



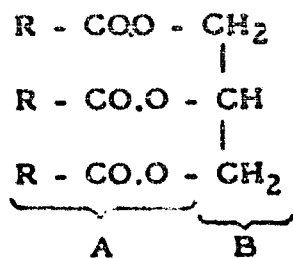
Como se puede observar, en la transesterificación no existe formación de agua como subproducto de la reacción, la cual en otro tipo de reacciones, como esterificación, produce ciertas dificultades por actuar sobre del éster que está formándose y descomponerlo en los reactivos originales, llegándose a un equilibrio en la reacción.

II. 1. B. APLICACION AL CASO PARTICULAR.

En la obtención de ésteres metílicos partiendo directamente del aceite de coco, se requiere una reacción en la cual intervengan el aceite y el alcohol metílico como reactivos y de los cuales se obtenga el

éster sin ningún otro paso intermedio. Como lo que se propone producir es un éster y la materia prima de que se dispone es otro éster, debido a que el aceite de coco está constituido por diversos ésteres agrupados en forma de triglicéridos, la reacción que se necesita es una inter-esterificación o transesterificación, por medio de la cual sea posible obtener otro éster de un éster mayor.

La materia prima tiene una constitución un poco especial, además de ser hasta cierto punto desconocida la agrupación de sus componentes. Los ésteres que forman al aceite de coco son producto de la unión de ácidos grasos de pesos molecular considerable en grupos de tres (A) y enlazados por un glicérido(B) de la siguiente forma :

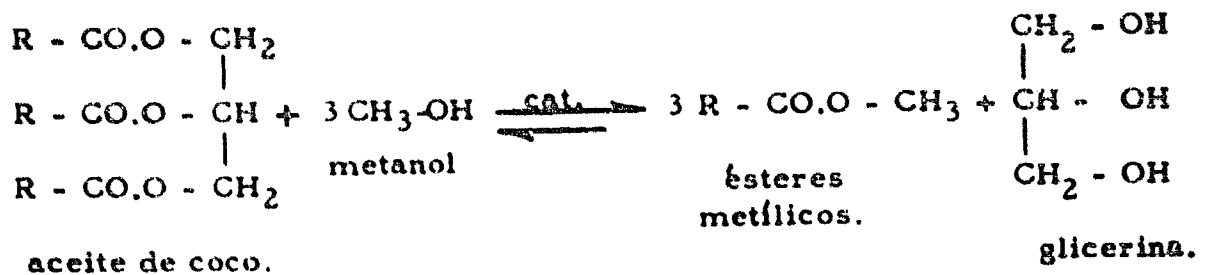


los radicales R, que forman parte de los grupos ácidos en éstos ésteres, pueden ser cadenas de carbonos que comprenden desde C₅ hasta C₂₃ los cuales en algunos casos estarán provistos de una o dos dobles ligaduras (dobles enlaces). Habrá grupos o glicéridos simples, que esten formados con tres radicales R iguales y otros en los cuales sólo dos sean iguales y uno diferente o los tres distintos. El porcentaje de cada uno de éstos glicéridos (o triglicéridos) se desconoce totalmente, pues solo se asegura que predomina la constitución en la cual los tres radicales son iguales, si

hay un porcentaje muy elevado de uno de los ácidos como ocurre en el aceite de oliva que tiene un 75 % de ácido oléico; en este caso un 50 % de los glicéridos está formado por trioleína. No es posible encontrar glicéridos totalmente saturados o glicéridos totalmente no saturados, a menos que de los ácidos correspondientes exista más de un 60 % con relación al total.

Como ninguno de los dos casos tiene su aplicación en el aceite que se está usando como materia prima, podemos decir, que los radicales R que forman al glicérido en la mayoría de los casos, no son iguales, ni tampoco son los tres insaturados o los tres totalmente saturados, por lo que no tenemos una molécula de la cual se pueda aseverar su constitución exacta. Sin embargo podemos decir que los radicales R forman parte de los ácidos grasos con los que está formada la molécula y sobre de los cuales se trabajará para cambiar el grupo alcohólico que los une por un grupo de menor peso molecular y así obtener un éster constituido por un ácido graso de alto peso molecular y un alcohol pequeño como lo es el metílico.

La reacción a efectuarse es la que a continuación se da :

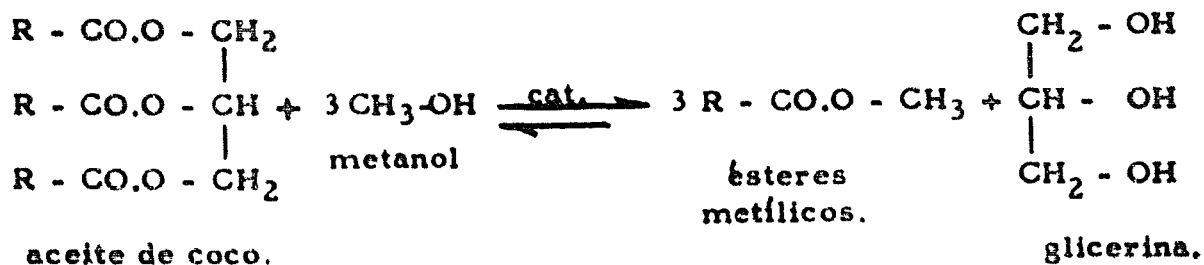


Como se ha podido observar, el establecimiento de un equili-

hay un porcentaje muy elevado de uno de los ácidos como ocurre en el aceite de oliva que tiene un 75 % de ácido oléico; en este caso un 50 % de los glicéridos está formado por trioleína. No es posible encontrar glicéridos totalmente saturados o glicéridos totalmente no saturados, a menos que de los ácidos correspondientes exista más de un 60 % con relación al total.

Como ninguno de los dos casos tiene su aplicación en el aceite que se está usando como materia prima, podemos decir, que los radicales R que forman al glicérido en la mayoría de los casos, no son iguales, ni tampoco son los tres insaturados o los tres totalmente saturados, por lo que no tenemos una molécula de la cual se pueda aseverar su composición exacta. Sin embargo podemos decir que los radicales R forman parte de los ácidos grasos con los que está formada la molécula y sobre de los cuales se trabajará para cambiar el grupo alcohólico que los une por un grupo de menor peso molecular y así obtener un éster constituido por un ácido graso de alto peso molecular y un alcohol pequeño como lo es el metílico.

La reacción a efectuarse es la que a continuación se da :

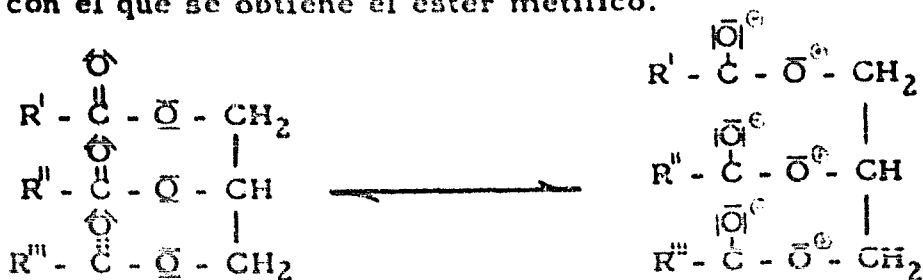


Como se ha podido observar, el establecimiento de un equili-

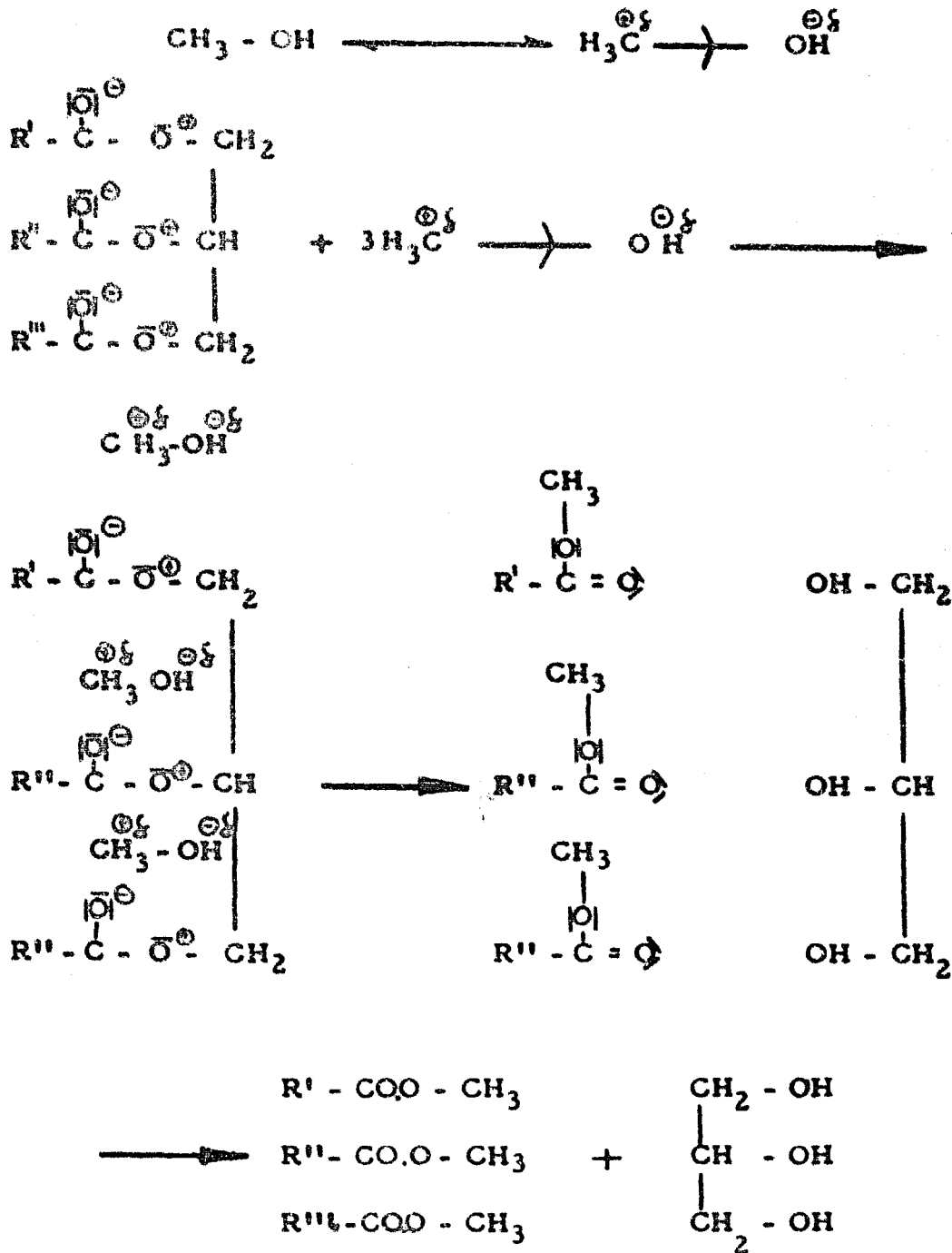
brio entre los ésteres de ambos alcoholes, dependerá de las cantidades relativas de alcohol metílico o glicerina ya sea en forma libre o combinada. Este, sin embargo, puede solucionarse añadiendo un exceso de alcohol metílico para romper el equilibrio de la reacción y hacerla tender hacia el lado más favorable para nosotros, con la ventaja de poder ser recuperado ya que en cierto modo es sencillo separarlo del éster y glicerina formados, por su bajo punto de ebullición.

Otro de los puntos de mayor interés en ésta reacción, es el catalizador a usar. Aquí se tienen varias opciones debido a que en otras transesterificaciones se hace uso principalmente de ácidos inorgánicos como el sulfúrico y el clorhídrico en forma concentrada. Existen otras transesterificaciones que son catalizadas con alcoholatos como etóxido de sodio, etc, los cuales están relacionados directamente con el alcohol que se use para transesterificar. En otras ocasiones se recomiendan catalizadores como carbonato de sodio con óxido de zinc, amoníaco, pridina, alcoxidos de aluminio $Al(OR)_3$, $ROMgBr$, pentóxidos de sodio, carbonato de potasio, óxidos de calcio y metales como cobre, níquel, zinc, así como también naftenato de calcio.

A continuación se presenta la forma, o mecanismo de reacción con el que se obtiene el éster metílico.



(aceite de coco, formas resonancia).



Partiendo de ésta reacción podemos tomar una base para la obtención de los ésteres metílicos usando algunos de éstos catalizadores.

La investigación se limitó al uso de cuatro catalizadores que son los de principal interés por su bajo costo y su fácil adquisición en el

mercado; éstos son, ácido sulfúrico conc., hidróxido de sodio en escamas, metilato de sodio, al 25 %, y carbonato de sodio con óxido de zinc.

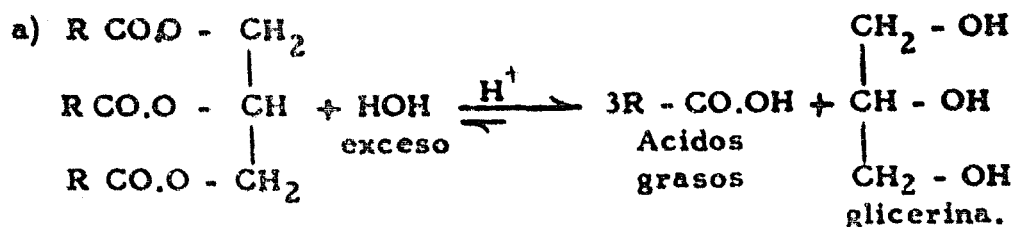
Con cada uno de éstos cuatro catalizadores y un exceso de alcohol metílico, para romper el equilibrio se hicieron pruebas en el laboratorio las cuales arrojaron datos de mucha importancia que se apreciarán más adelante.

II. I. C. ESTERIFICACION.

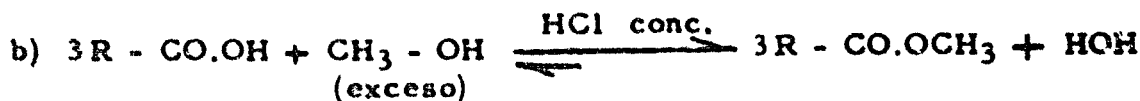
A continuación hacemos mención de la Esterificación para que se pueda apreciar la diferencia que existe entre el método de transesterificación y éste otro, por medio del cual también es posible obtener los ésteres metílicos derivados del aceite de coco.

La obtención es llevada a cabo en dos pasos a saber : La obtención de los ácidos grasos partiendo del aceite de coco y la esterificación de los mismos con alcohol metílico.

Las reacciones son las siguientes :



(extracción de los ácidos grasos del aceite de coco por una hidrólisis en medio ácido).



éste último paso requiere un reflujo fuerte y un exceso grande de metanol, para que éste predomine en la reacción y el equilibrio de la reacción se rompa hacia el lado del éster y el agua, ya que ésta puede hacer la reacción en parte reversible, el actuar como un hidrolizante sobre el éster que se está formando, descomponiéndolo nuevamente en el ácido graso inicial.

El procedimiento antes mencionado es usado en la industria química muy frecuentemente, en algunos casos existe variación en la obtención de los ácidos grasos debido a que se usa hidróxido de sodio para saponificarlos primeramente y posteriormente se hierva la solución con una gran cantidad de un ácido mineral, como el clorhídrico concentrado en un exceso de agua para hidrolizar, obteniéndose así los ácidos grasos necesarios para la esterificación final.

II.2 MATERIAS PRIMAS NECESARIAS.

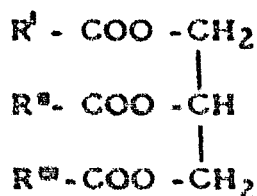
II.2A. ACEITE DE COCO.

II.2A.1 Composición en por ciento.-

El aceite de coco, es un aceite vegetal, que en éste caso se ra la principal materia prima. Su aspecto es el de una grasa blanquecina y que al contacto con los dedos se fusiona fácilmente.

La composición de él, es compleja y el agrupamiento de sus compuestos integrantes no se conoce en forma certera. Sus principales son ácidos grasos saturados unidos, en grupos de tres por un glicérido, produciendo moléculas que podrían llamarse triestéricas. Sin embargo el

agrupamiento de éstos tres ácidos grasos se desconoce, ya que no se tiene la certeza de que los tres sean saturados ó que solo lo sean dos y uno no, etc.. Ciertamente la molecula tiene la siguiente forma:



en ésta forma los radicales R^I, R^{II} y R^{III} pueden poseer un doble enlace ó dos dobles enlaces ó ninguno, siendo éste último un radical saturado.

La constitución en todos los casos es una cadena lineal ya que las arborecentes no se hallan en éste tipo de aceites.

Para que los tres radicales R que constituyen a la molecula fuesen iguales, sería necesario que hubiese un porcentaje muy elevado de éste ácido graso en la composición, como acontece en el aceite de oliva que posee un 75% de ácido oléico, en éste caso un 50% de los glicéridos está formado por trioleína.-

La composición de los aceites y grasos por lo general se dá en función de los ácidos grasos puros que los constituyen, en la tabla siguiente encontramos los límites mas aproximados de los porcentajes que corresponden a los ácidos grasos y el porcentaje promedio con el que por lo general se encuentran los mismos:

NOMENCLATURA	DOBLES ENLACES	DATOS DE LOS ACIDOS GRASOS PUROS						COMPOSICION DEL ACEITE DE COCO.	
		NOMBRE COMUN	FORMULA	P.M.	Indice de acidez	I. YODO	Punto de fusión °C	% Vol.	LIMITES
Acido Hexanoico	0	Acido Caproico	$C_6 H_{12} O_2$	116	483	0	- 3.4	0.5	6.2 - 0.8
" Octanoico	0	" Caprílico	$C_8 H_{16} O_2$	144	389	0	16	8.0	6 - 9
" Decanoico	0	" Cáprico	$C_{10} H_{20} O_2$	172	325.7	0	31.3	7.0	6 - 10
" Dodecanoico	0	" Láurico	$C_{12} H_{24} O_2$	200	280	0	43.5	48	44 - 51
" Tetradecanoico	0	" Mirístico	$C_{14} H_{28} O_2$	228	241.7	0	54.4	17	13 - 18
" Hexodecanoico	0	" Palmítico	$C_{16} H_{32} O_2$	256	218.8	0	62.9	9	8 - 10
" Hoctodecanoico	0	" Estéarico	$C_{18} H_{36} O_2$	284	197.2	0	69.6	2	1 - 3
Acido Hexadecenoico	1	Acido Palmitoleico	$C_{16} H_{30} O_2$	254	221	100		0.2	Tr - 0.4
" Octadecenoico	1	" Oleico	$C_{18} H_{34} O_2$	282	199	90		7.0	5.5 - 7.5
Acido Octadecadienoico	2	Acido Linólico	$C_{18} H_{32} O_2$	280	200	181		1.3	Tr - 2.5

En la tabla anterior se puede observar el elevado porcentaje con que se encuentra el ácido láurico. ($C_{12}H_{24}O_2$). Dicho ácido al ser transformado en un éster metílico adquiere características particulares que son de mucho interés en la industria cosmética, ya que es compatible con la piel humana además de beneficiarla. Estas propiedades y su alto grado viscosidad son los que proporcionan a ésta mezcla de ésteres metílicos derivados del aceite de coco, cualidades en las que se enfoca el interés primordial por obtenerlos de éste aceite en particular.-

II 2A.2 Datos analíticos.

LOS Principales datos analíticos que se tienen para el --
aceite de coco son :

Indice de yodo (según wijs) 7.5 - 10.5

Indice de saponificación 250 - 264

Indice de acidez

II.2A.3 Contenido en glicerina pura.

Para los aceites de coco éste valor es considerable, ya --
que por lo general está entre el 13.2 y 13.5 %. Es de suma importancia--
el considerarla ya que para los cálculos estequiométricos necesarios al
determinar la cantidad de aceite que se desea esterificar, interfiere por
ser una impureza en el aceite de coco y disminuir el rendimiento de la
reacción, por que no sufre ninguna transesterificación debido a que com-
tiene simultáneamente, grupos alcohólicos primarios y secundarios.

II 2A.4 Propiedades físicas y aspecto.

Punto de fusión 23 - 26 °C

Punto de ebullición

Solubilidad; excelente en alcohol metílico a temperatura ambiente.

Densidad. 0.850 aprox. @ 20 °C

Aspecto : a temperatura ambiente menor a 25 °C

generalmente es sólido y de color blanquecino según sea su estado de pureza.

Olor peculiar a coco. (en algunas ocasiones puede percibirse un olor proveniente de el enranciamiento del aceite al almacenarlo -- por largo tiempo, debido a la oxidación de sus dobles enlaces en sus ácidos grasos no saturados).

II 2B Alcohol metílico

En la actualidad solo un 10 % de metanol se fabrica a partir de la madera como se hacía anteriormente. En la actualidad se obtiene sintéticamente por hidrogenación del monóxido de carbono con rendimiento casi igual al cuantitativo.

II.2B.1 Composición (impurezas).

Las principales impurezas que trae consigo el metanol son los alcoholes n-propílico e iso-butílico en porcentajes muy pequeños, los cuales provienen directamente de la obtención del metanol ya que es muy difícil impedir la formación de alcoholes superiores.-

Puede considerarse que el metanol comercial llena los requisitos de pureza necesarios para ser usado en la transesterificación del aceite de coco.

II.2B.2 Propiedades físicas.

Punto de fusión -97 -98 °C

Punto de ebullición 64.7 °C

Densidad 0.792 20/4

Solubilidad (en 100 partes) :

En agua	en alcohol	en eter
∞	∞	∞

Aspecto; líquido transparente e incoloro de olor suigénris.

II 2 C. Catalizadores.

Existen muchos catalizadores que pueden ser posibles candidatos para acelerar la reacción química. Entre los principales se encuentran el ácido, sulfúrico, hidróxido de sodio (sosa cáustica en escamas, metilato de sodio y una mezcla de carbonato de sodio con óxido de zinc.

A continuación se presentan las principales propiedades de cada uno y las de mayor interés para ésta investigación.

II 2C.1 ácido sulfúrico.

Se puede usar el de grado industrial (98 %) ya que su pureza no es un requisito primordial.

punto de fusión	10.99 °C	aprox.
punto de ebullición	340 °C	aprox.

Densidad 1.384 20 °C

Solubilidad (en 100 partes);

Agua	Agua	otros
fría	caliente	reactivos
∞	∞	d. alcoh. etílico 9.5

II 2C.2 Hidruído de sodio.

Viene como sosa cáustica en escamas y con ella es suficiente para cumplir con los requisitos de pureza necesarios.-

Punto de fusión 318 °C

" " ebullición 1390 °C

Densidad 2.130

Solubilidad (en 100 partes)

agua	agua	otros
fría	caliente	reactivos
42(0°C)	347(100°C)	*

muy soluble en alcohol etílico 95 %, eter etílico, glicerina, insoluble en acetona.

II 2C.3 Metilato de sodio.

El metilato de sodio se obtiene para el caso particular, añadiendo sodio metálico en pequeños trozos a un exceso de metanol, el metal se disuelve rápidamente y se desprende hidrógeno.

Con ello se produce una solución alcohólica de metilato de sodio, la cual contiene un 25 % del mismo y con ella se puede trabajar de manera sencilla en la reacción para la obtención de los ésteres metílicos.

El metilato de sodio puro posee un:

punto de fusión 300 °C (descomposición)

densidad :

solubilidad (en 100 partes)

agua alcohol.

se descompone (poca) 20 a 23 °C

II 2C.4 Carbonato de sodio y oxido de zinc.

En algunas transesterificaciones se ha hecho uso del carbonato de sodio ó potasio con un poco de óxido de zinc. como mezcla catalítica, por lo cual es de interes el aplicarla en éste caso concreto con vista a un resultado positivo.

En particular tenemos al carbonato de sodio como un compuesto que puede tener una ó siete moléculas de agua, o ninguna (soda - ash).

Las propiedades de la soda ash que es la que no posee ninguna molecula de agua de cristalización:

punto de fusión 851 °C

" " ebullición (se descompone)

densidad : 2.533

solubilidad(en 100 partes)

agua agua otros

fria caliente insoluble en alcohol etílico

7.1(0°C) 481.5 (104°C)

Propiedades principales del óxido de zinc.

punto de fusión 1800 °C

densidad 5.606

solubilidad (en 100 partes)

agua agua otros

fría caliente soluble en ácidos alcalis.

— .0042(18°C) NH₄Cl NH₃

C A P I T U L O I I I

ENSAYOS EN LABORATORIO .

III. 1 - METODO DE OBTENCION.-

En los ensayos hechos en el laboratorio se siguieron dos métodos para lograr los ésteres metílicos directamente del aceite de coco.

Inicialmente se comenzó con el calentamiento de la mezcla formada por aceite de coco y metanol hasta la temperatura que permitió el reflujo máximo del metanol ya que es el compuesto más volátil en la mezcla.

Posteriormente hubo de elevarse la temperatura para obtenerse resultados positivos, lo cual conseqüentó un incremento en la presión, para abatir el punto de ebullición del alcohol metílico involucrado en la mezcla, el cual posee el menor punto de ebullición ya que el aceite hierve a temperaturas mayores a 200 °C.

Concretamente puede decirse, que se experimentó con dos procedimientos para la fabricación de los ésteres metílicos derivados del aceite de coco, el primero a presión atmosférica y un segundo con presión.

III. 1.A TECNICAS DE LABORATORIO.

III. 1 A. 1 - Reflujo a presión normal.

La técnica que se siguió para efectuar las pruebas con los diferentes catalizadores fue la misma y en todos los casos se utilizó el mismo equipo.

El procedimiento consiste en fundir el aceite de coco con un poco de calor para pasarlo e introducirlo al equipo; a continuación se pesa el alcohol metílico necesario y se le adiciona, en caso de que lleve, el catalizador necesario relacionado directamente con el aceite de coco que se vaya a procesar.

Con una agitación, no turbulenta, de aproximadamente 100 - 120 R.P.M. se inicia el calentamiento de los reactivos hasta alcanzar la temperatura a la cual la mezcla comienza a hervir y consecuentemente a emanar gases que se condensarán en el cambiador de calor retornando al recipiente. Se procurará dar el calor necesario para que el reflujo sea máximo sin que el alcohol metílico salga del equipo sin condensarse.

Se mantienen las condiciones dichas hasta observar un cambio de tonalidad en la mezcla que por lo general se aclara respecto a su color amarillo original.

Cuando se considere correcto se suspende la dosificación de calor y se mantiene en agitación continua hasta tener una temperatura inferior a 60 °C pero no menor de 50 °C. Inmediatamente se inicia la destilación a 63 - 64 °C del alcohol metílico presente hasta una temperatura no mayor a 75 °C.

La mezcla conteniendo al producto final se trasalada a un separador a una temperatura entre 50 y 60 °C dejándose reposar hasta la separación de dos capas principales. En la superior encontramos el éster formado juntamente con el aceite y metanol residuales y en la inferior la glicerina formada y alcohol metílico.

Se separan con cuidado las dos capas y a la superior se le extrae el metanol residual con vacío (aproximadamente $P = 55$ mm Hg) y una temperatura máxima de 120 °C.

Posteriormente se deja enfriar agitándolo y se procede a la purificación del producto final con carbón activado si es necesario o simplemente papel filtro.-

III. 1A. 2 - Presión elevada.-

Este procedimiento también será el mismo en todos los casos, aunque las proporciones y catalizadores sean diferentes.

Inicialmente se funde el aceite de coco para pesarlo e introducirlo al equipo a presión que se tiene. Posteriormente se agrega el metanol pesado juntamente con el catalizador, si es que se vá a usar éste, el cual está relacionado en forma directa con la cantidad de aceite de coco que se desea transesterificar. Se cierra el sistema totalmente dejando abierta una llave para purgar el aire hasta que la mezcla comience a hervir.

Proporcionándole una agitación moderada, 100 R.P.M., se inicia el calentamiento de la mezcla, hasta la ebullición de la misma, en

Este momento se cierra la válvula de purga precediéndose al calentamiento de la mezcla hasta la temperatura deseada. El control de la temperatura se hará por medio de la dosificación de calor.

El aspecto del producto cambiará de tonalidad a una más clara, cuando haya ésteres metílicos en la mezcla y cuando se considere pertinente se suspenderá el calentamiento hasta llegar a una temperatura menor a 60 °C aprox.

Se procede a la eliminación del alcohol metílico en exceso por destilación usando el condensador y trabajando a presión atmosférica. La temperatura máxima de la mezcla, en el proceso de destilación, es 70 - 75 °C aprox. Llegando a ésta se suspende el calentamiento. El producto mezclado con subproductos como la glicerina es trasladado a un separador. Se deja reposar hasta la separación de dos capas principales. En la superior encontramos el éster formado juntamente con el aceite y metanol residuales y en el inferior la glicerina formada y alcohol metílico.

Se separan con cuidado las dos capas y a la superior se le extrae el metanol residual con vacío (aproximadamente $P = 55$ mm Hg) y una temperatura máxima de 120 °C, en el mismo equipo donde se procesó anteriormente.

Posteriormente se deja enfriar con agitación y se procede a la purificación del producto final con carbón activado, si es necesario o simple papel filtro.

III. 1. B. EQUIPOS USADOS EN LAS PRUEBAS.

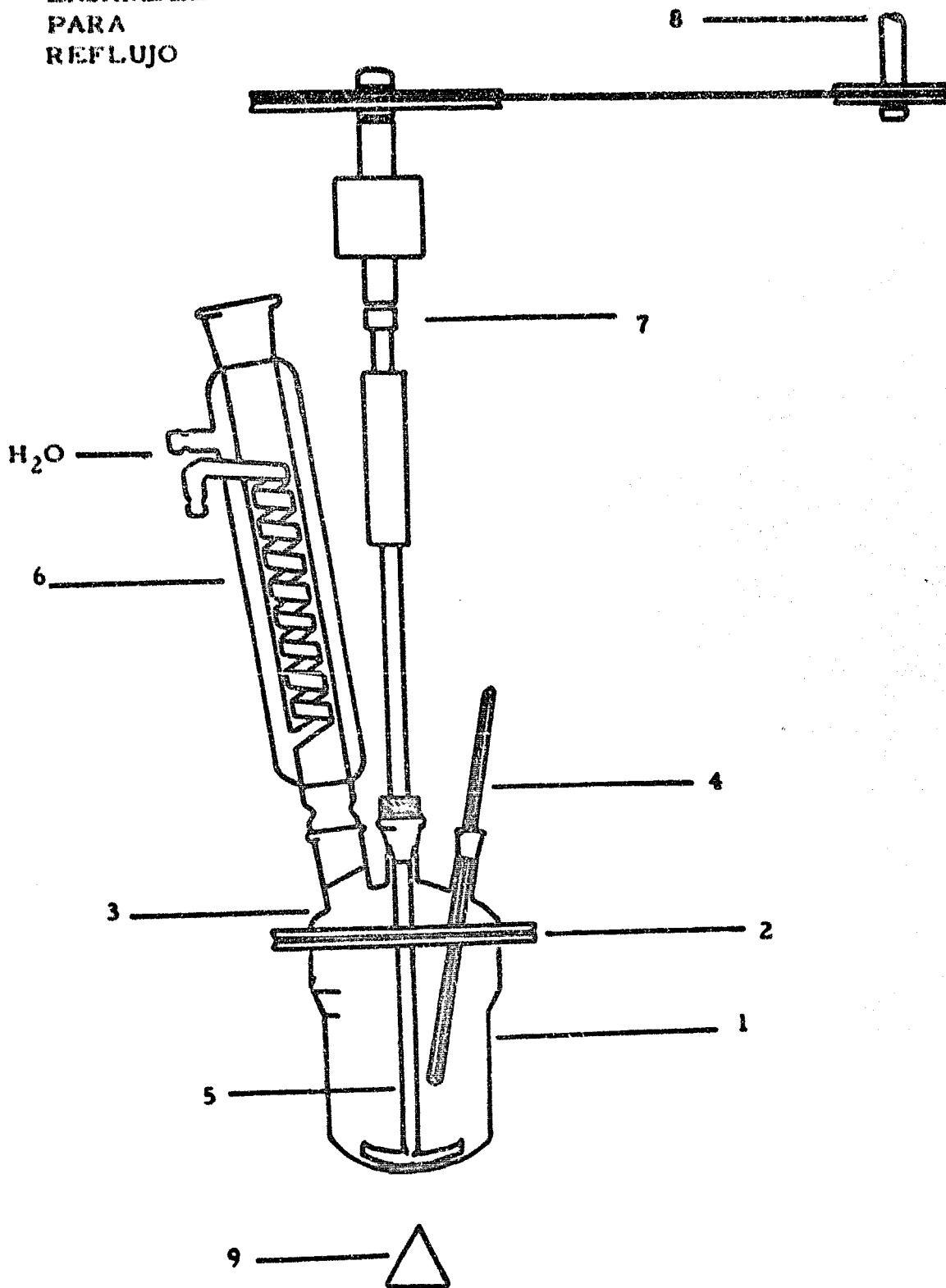
Inicialmente se efectuaron las pruebas en un equipo vidriado y posteriormente se utilizó un equipo de acero inoxidable capaz de soportar presiones hasta de 4.5 Kg/cm^2

III. 1B. 1 - Equipo de vidrio para reflujo a presión atmosférica.

El equipo está constituido por; un recipiente de vidrio con capacidad para 700 gramos; una tapa con tres salidas (para termómetro, agitador, refrigerante); sistema de agitación constituido por un motor de $1/4 \text{ HP}$. 1350 R.P.M. máx. de velocidad variable y un agitador tipo ancla de acero inoxidable; sistema refrigerante, de vidrio con serpentín interior y chaqueta para el paso del agua de enfriamiento; calentamiento por gas butano - propano con mechero de llama amplia. (Ver figura)

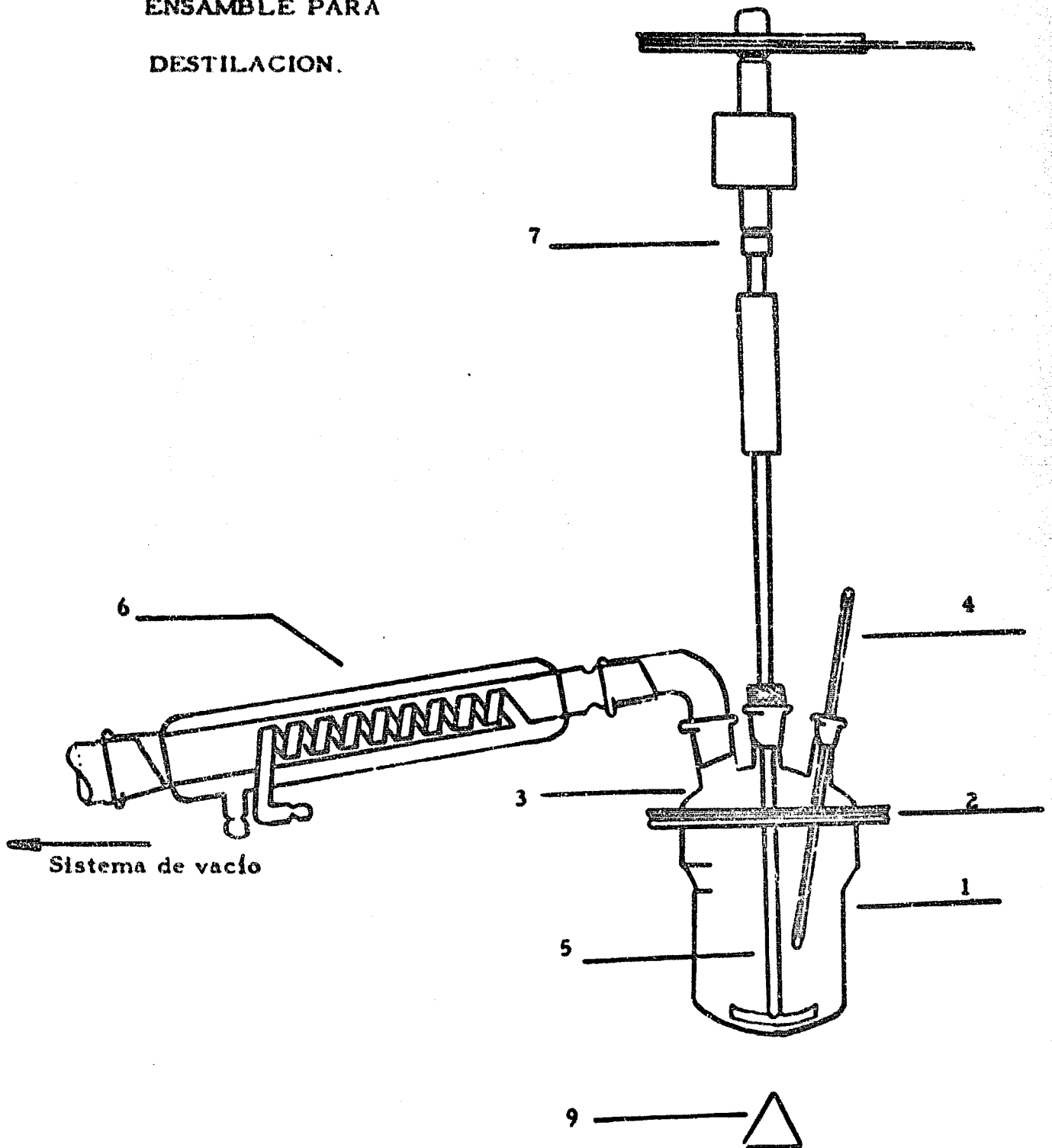
- 1.- Recipiente
- 2.- Sello esmerilado.
- 3.- tapa
- 4.- termómetro
- 5.- agitador (tipo ancla)
- 6.- refrigerante (doble)
- 7.- transmisión.
- 8.- eje del motor con velocidad variable.
- 9.- fuente de calentamiento.

ENSAMBLE
PARA
REFLUJO



El equipo anterior se usó para la realización de la reacción química. Para la extracción del alcohol metílico por destilación y posteriormente la extracción por vacío del metanol residual, se usó el mismo equipo con unas variantes como se puede observar en la siguiente figura.

ENSAMBLE PARA
DESTILACION.



III. 1 B. 2 - Equipo de acero inoxidable para pruebas a presión elevada.-

El equipo está constituido por; un reactor con agitador de velocidad variable, un condensador, un tanque receptor de condensados y un sistema de reflujo.

Las principales características de este ensamble de destilación o presión son entre otras :

Recipiente :

Capacidad : 5.150 lts. = 1.34 gals.

Dimensiones : 6 - 5/8" diám. interior x 8 - 1/4" lado recto.

Material de construcción : acero inoxidable 316.

Presión de diseño : 60 psf. presión interna máxima (4.2 Kg/cm²)

Aperturas : tapa superior (3/16" espesor).

1 - 1" apertura para luz eléctrica.

1 - 2" " mirilla.

1 - 1 - 1/4" salida condensador. bridado.

1 - 1" retorno condensados.

1 - 1/2" apertura para manómetro y válvula de seguridad.

1 - 1/4" termopozo.

1 - entrada central del agitador.

1 - 3/4" apertura para llenado.

Soportes : el reactor será soportado con un anillo de fierro (1/4" espesor, 7 - 1/2" diá interior y 8-1/2" diám.ext) y tres varillas de

hierro 3/8" diám.

Empaques : asbesto comprimido y anillo de tefflon.

Agitación : Motor 1/4 HP. 50 ciclos 110 volts 1350 R.P.M. (velocidad variable por moto reductor).

estopero : roscado con empaque de fieltro.

agitador : tipo ancla 1/4" diám. barra transmisión; 2 aletas de 1/8" espesor, 2-1/2" x 1/2".

Tanque receptor : cerrado,

Capacidad : 2.78 litros = 0.73 gals.

Dimensiones : 5 - 5/8" diám. int. x 6 - 1/4" lado recto.

Material de construcción: acero inoxidable 316.

Presión de diseño : 60 psi presión interna máxima (4.2 Kg/ cm²)

Aperturas : 1 - 1" apertura luz eléctrica .

1 - 1" mirilla

2 - 1/4" bridas, para vacío y recepción de condensados.

1 - 1/4" bridada (en el fondo para drene).

Soportes : el recipiente será soportado por 3 tubos de 1/4" diám. de fierro.

Empaques : asbesto comprimido y tefflon.

Condensador : 170 in² area de transmisión de calor.

1 paso, 11 tubos, .351 inch. diám. int. x 13" long. distribución triangular, -rolados.

Cortea 3" diám. ext.

Fabricado todo en acero inoxidable 316.

Accesorios : sistema de reflujo, todos los tubos de acero inoxidable 316, (de 3/4", 1" y 1/4" diám. externo).

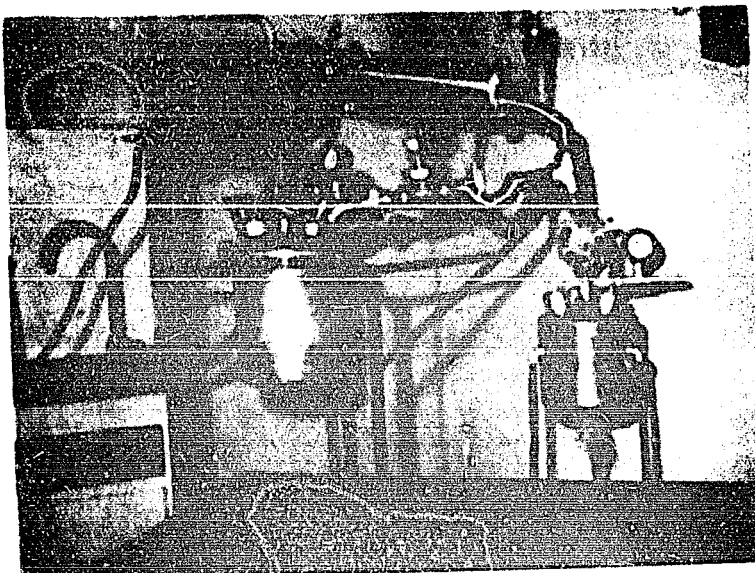
Válvulas acero inoxidable 316; 3-de 1/4" y una 3/4".

Manómetro : 0 - 4 Kg/cm² (0 - 57 psi).

Vacómetro : 76 Hg cm. (30 in Hg).

Termómetro : 0 - 200 °C

Válvula de seguridad; bronce .



Ensamble de destilación.- esc. 1:12.8

El equipo anterior forma parte de los aparatos con que se cuenta en el laboratorio de investigación de esta industria y se diseñó con miras a efectuar en él diferentes tipos de pruebas.

Para la reacción química, requerida en la producción de los ésteres metílicos, fue necesario prescindir del sistema de condensador y

reflujo ya que el fin del uso de un equipo a presión es el incrementar la temperatura de reacción ($> 64^{\circ}\text{C}$ Temp. reflujo a presión atmosférica).

III. 2. - PRUEBAS EFECTUADAS EN EQUIPOS DE VIDRIO A PRESION ATMOSFERICA.

III. 2 A. PRUEBAS SIN CATALIZADOR.

III. 2A. 1 - PRUEBA.

Se llevó a efecto con las cantidades obtenidas de la estequiometría de la reacción y los pesos moleculares de los reactivos :

Peso molecular del alcohol metílico: $32.04 \frac{\text{g}}{\text{g - mol}}$

Peso molecular del aceite de coco;

Datos de los ácidos grasos puros :

	%	P. M.
$\text{C}_6 \text{H}_{12} \text{O}_2$	0.5	116
$\text{C}_8 \text{H}_{16} \text{O}_2$	8.0	144
$\text{C}_{10} \text{H}_{20} \text{O}_2$	7.0	172
$\text{C}_{12} \text{H}_{24} \text{O}_2$	48.0	200
$\text{C}_{14} \text{H}_{28} \text{O}_2$	17.0	228
$\text{C}_{16} \text{H}_{32} \text{O}_2$	9.0	256
$\text{C}_{18} \text{H}_{36} \text{O}_2$	2.0	284
$\text{C}_{16} \text{H}_{30} \text{O}_2$	0.2	254
$\text{C}_{18} \text{H}_{34} \text{O}_2$	7.0	282
$\text{C}_{18} \text{H}_{22} \text{O}_2$	$\frac{1.3}{100.0 \%}$	280

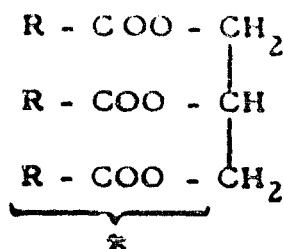
Al unirse éstos a una molécula de glicerina para formar el aceite de coco pierden un hidrógeno, por lo tanto, para los cálculos necesarios sus pesos moleculares serán :

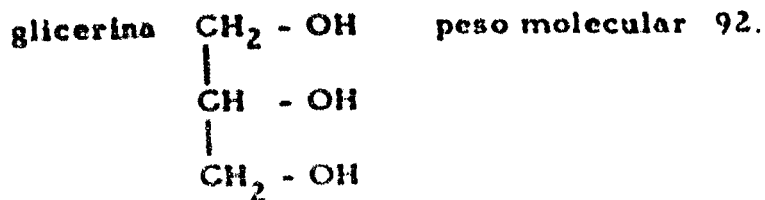
	%	P.M.	$\frac{\%}{\text{P.M.}}$	fracc. mol.	f.m x P.M.
$C_6H_{12-1}O_2$	0.5	116-1	0.00435	0.00899	1.030
$C_8H_{16-1}O_2$	8.0	144-1	0.05600	0.11550	16.41
$C_{10}H_{20-1}O_2$	7.0	172-1	0.04091	0.08450	14.45
$C_{12}H_{24-1}O_2$	48.0	200-1	0.23600	0.48600	97.40
$C_{14}H_{28-1}O_2$	17.0	228-1	0.07490	0.15450	35.10
$C_{16}H_{32-1}O_2$	9.0	256-1	0.03510	0.07250	18.50
$C_{18}H_{36-1}O_2$	2.0	284-1	0.00706	0.01458	4.11
$C_{16}H_{30-1}O_2$	0.2	254-1	0.000790	0.00163	0.412
$C_{18}H_{34-1}O_2$	7.0	282-1	0.02495	0.05150	14.450
$C_{18}H_{32-1}O_2$	1.3	280-1	0.004650	0.00960	2.670
			0.4847100	0.99930	204.532

* Peso molecular aparente

* Peso molecular aparente = 204.532

éste peso es solamente el correspondiente a los radicales ácidos* que forman la molécula del aceite, juntamente con una glicerina.





eliminandole los tres radicales OH^- para que pueda formar el éster con los ácidos grasos; su peso molecular será $92 - 51 = 41$

Peso molecular del aceite de coco ;

$$204.532 \times 3 - 41 = 653.596 \approx 654$$

Para fines de trabajo hay que considerar que el aceite de coco tiene un 13.2 a 13.5 % de glicerina libre, por lo consiguiente para tener una mol de aceite de coco necesitamos $770 \frac{\text{g}}{\text{g-mol}}$ los que contendrán 13.5 % de glicerina (aprox. $104 \frac{\text{g}}{\text{g-mol}}$) y consecuentemente $666 \frac{\text{g}}{\text{g-mol}}$ de aceite de coco puro.

Cantidades usadas en la prueba.

1 x 0.5 moles aceite de coco = 0.5 mol (385 gramos)

3 x 0.5 " alcohol metílico = 1.5 mol (48 ")

Temperatura : 64 °C (reflujo).

Velocidad de agitación - 100 R.P.M.

Tiempo : 24 horas.

Estracción : por destilación del alcohol metílico.

Resultados : ninguna formación de ésteres metílicos

Rendimiento : 0 % se concluyó que con las cantidades estequiométricas se forma un equilibrio entre reactivos y productos, impi-

diendo la formación del éster.

III. 2A.2 - PRUEBAS :

Usando diversos excesos de alcohol metílico en varias pruebas y sin la intervención de ningún catalizador se obtuvieron los siguientes resultados que aparecen en la gráfica.

Estas pruebas se llevaron a cabo a presión atmosférica, reflujo constante a 64 °C y una velocidad de agitación de 100 R.P.M.

exceso metanol	rendimiento de la reacción.
50 % -----	0 %
400 % -----	5 % (aprox)
700 % -----	13 %
1 000 % -----	48 %
1 100 % -----	82.5 %
1 130 % -----	98.0 %

III. 2B - TABLA DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN LAS PRUEBAS A PRESION ATMOSFERICA.

Condiciones generales :

Cantidades usadas :

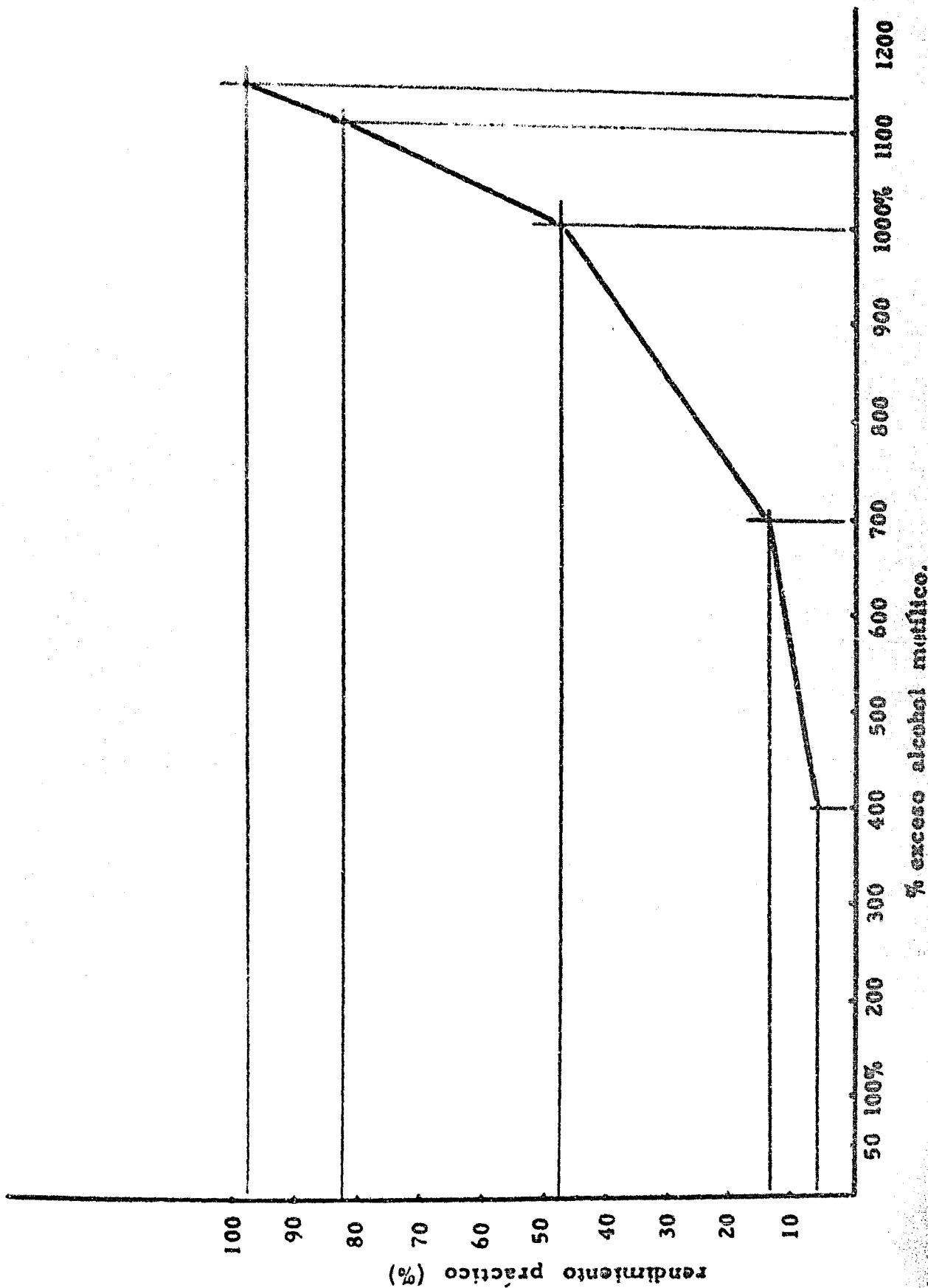
0.25 x 1 moles de aceite de coco _____ 192.5 gr.

0.25 x 3 moles - 1130 % exceso de metanol _____ 295.0 gr.

Temperatura : 64 °C reflujo constante.

Rendimiento : 82 - 91 %

Agitación : 100 R.P.M. constante.



III. 2B. 1 -

CATALIZADOR	TIEMPO	RENDIMIENTO.
% NaOH	horas	%
3	20	82.3
5	16	82.0
7	3	----
10	1	----

III. 2B. 2

CATALIZADOR	TIEMPO	RENDIMIENTO
% H ₂ SO ₄	horas	%
2	20	90.7
6	13	90.9
10	9	90.5
15	8	90.1

III. 2B. 3

CATALIZADOR	TIEMPO	RENDIMIENTO
% soluc. de Metilato	horas	%
15	17	90.3
3.0	9	91.0
5.0	6	90.9
7.0	5.5	90.7

III. 3 - PRUEBAS EFECTUADAS EN EQUIPO PARA TRABAJO A PRESIONES MAYORES A LA ATMOSFERICA .

III. 3 A. - PRUEBA SIN CATALIZADOR.

Cantidades.

0.75 x 1 moles de aceite de coco -----	577.5 gr.
0.75 x 3 moles - 1130 % exceso de metanol --	885.0 g.
	<hr/>
	1462.5 g.
Velocidad de agitación -----	100 R.P.M.
Temperatura -----	102 °C
Presión -----	2.6-2.8 $\frac{\text{Kg}}{\text{cm}^2}$
Tiempo de reacción -----	15.5 horas.
Rendimiento -----	98.0 %

Observaciones : con el 1130 % de exceso en el metanol, se producen altos rendimientos (98 %) su disminución implica un descenso considerable en el rendimiento.

III. 3B - TABLA DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN LAS PRUEBAS A PRESIONES MAYORES A LA ATMOSFERICA.

Condiciones generales :

Cantidades :

0.75 x 1 moles de aceite de coco -----	577.5 gr.
0.75 x 3 moles - 1130 % exceso de metanol--	855 gr.

% catalizador con respecto al aceite de coco.-----

Temperaturas ----- 100 - 104 °C

Presiones ----- 2.6-2.9 Kg/cm²

Velocidad de agitación ----- 100-120 R.P.M.

Rendimientos ----- 89 - 99.1 %

III. 3B. 1

CATALIZADOR	TIEMPO	RENDIMIENTO
% NaOH	horas	%
3 -----	11.5	89.0
5 -----	8.0	88.0
7 -----	5.75	-----
9 -----	1.0	-----

III 3B.2

CATALIZADOR	TIEMPO	RENDIMIENTO
% H ₂ SO ₄	horas	%
3 -----	10.5	98.6
6 -----	5.25	98.9
11.5 -----	2.50	98.8
15 -----	2.25	99.1

III. 3B. 3

CATALIZADOR	TIEMPO	RENDIMIENTO
% soluc. de Metilato	horas	%
-----	-----	-----

1.0	-----	9.0	-----	98.8
3.5	-----	2.0	-----	98.9
4.5	-----	1.5	-----	99.0
6.0	-----	1.25	-----	98.8

III. 3B. 4

CATALIZADOR		TIEMPO		RENDIMIENTO
% Na ₂ CO ₃ - ZnO		horas		%
0.6	-----	16	-----	90
3.5	-----	15.5	-----	90

III. 4 - GRAFICAS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EXPERIMENTAL
MENTE.

III. 4 A - Resultados de las pruebas a presión atmosférica y reflu
jo constante .

III. 4A 1. Hidróxido de sodio.

III. 4A 2. Acido sulfúrico.

III. 4A 3. Metilato de sodio (soluc. 25 %)

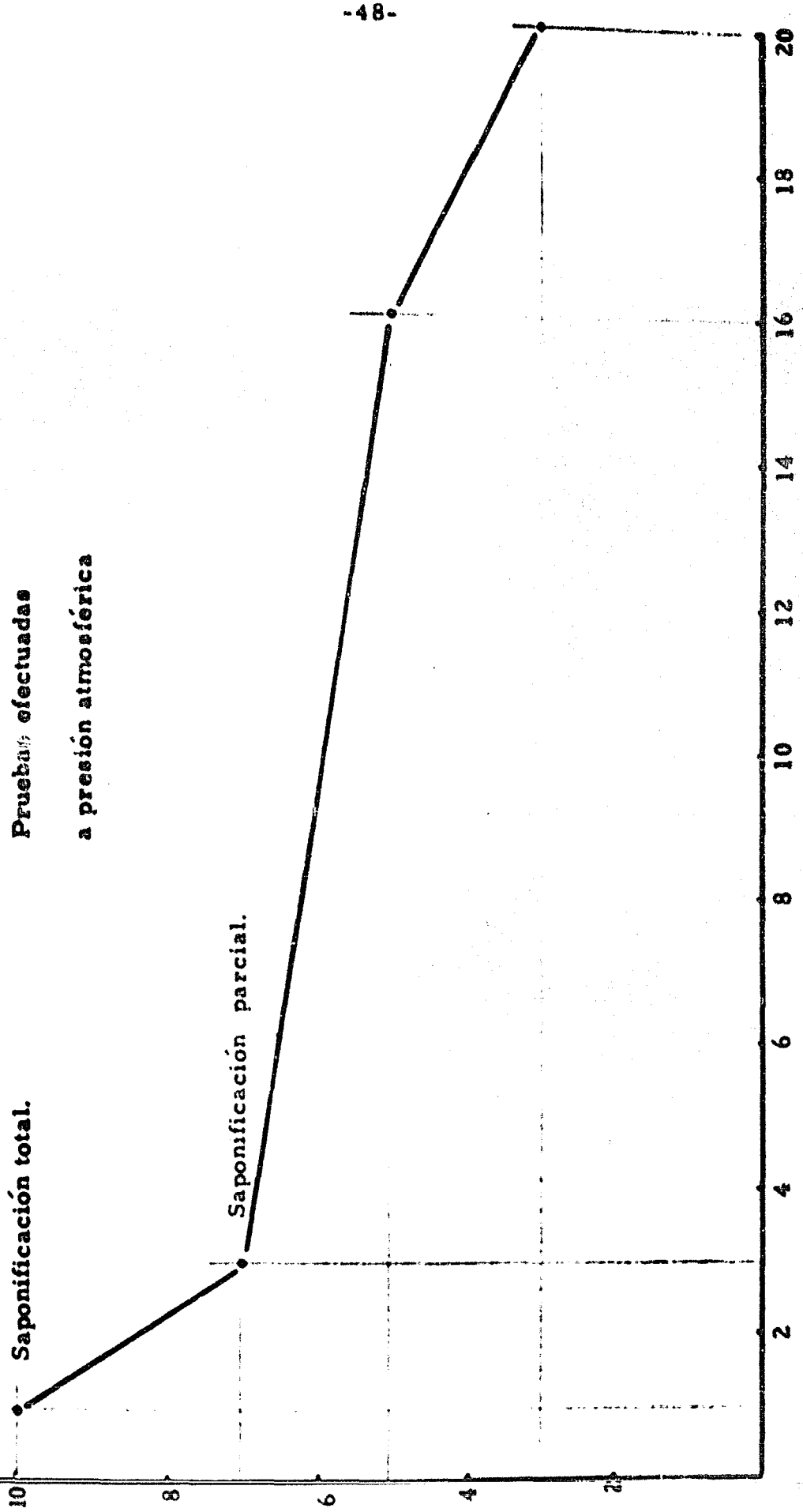
III 4 B - Resultado de las pruebas efectuadas a presión elevada
con diversos catalizadores en diferentes porcentajes.

III. 4B. 1.- Hidróxido de sodio.

III. 4B. 2.- Acido sulfúrico.

III. 4B. 3.- Metilato de sodio (soluc. 25 %)

III. 4B. 4.- Carbonato de sodio - óxido de zinc. (no fue grafi



Pruebas efectuadas
a presión atmosférica

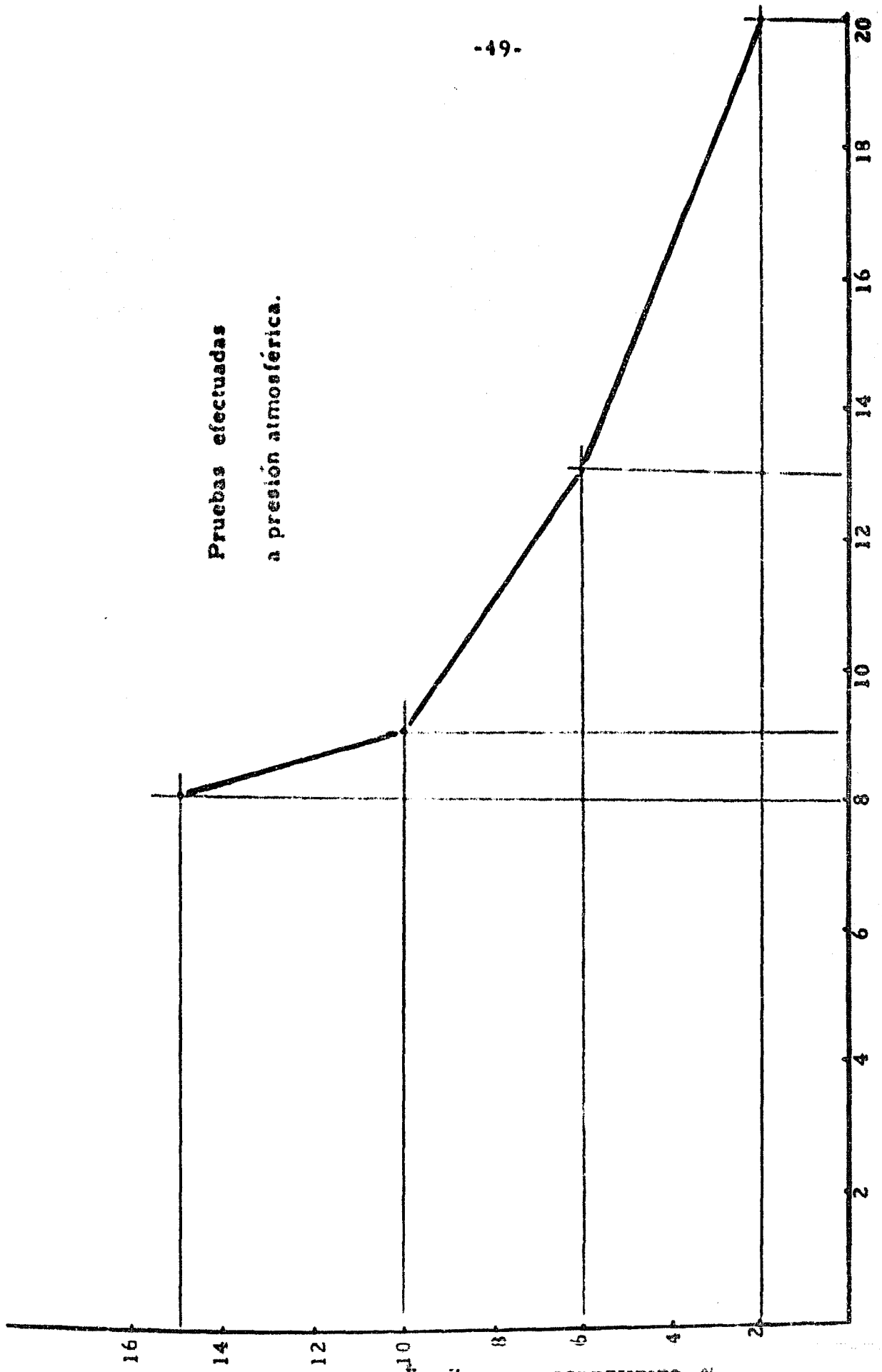
Saponificación total.

Saponificación parcial.

Tiempo de reacción (hrs.)

III. 4.A. L.

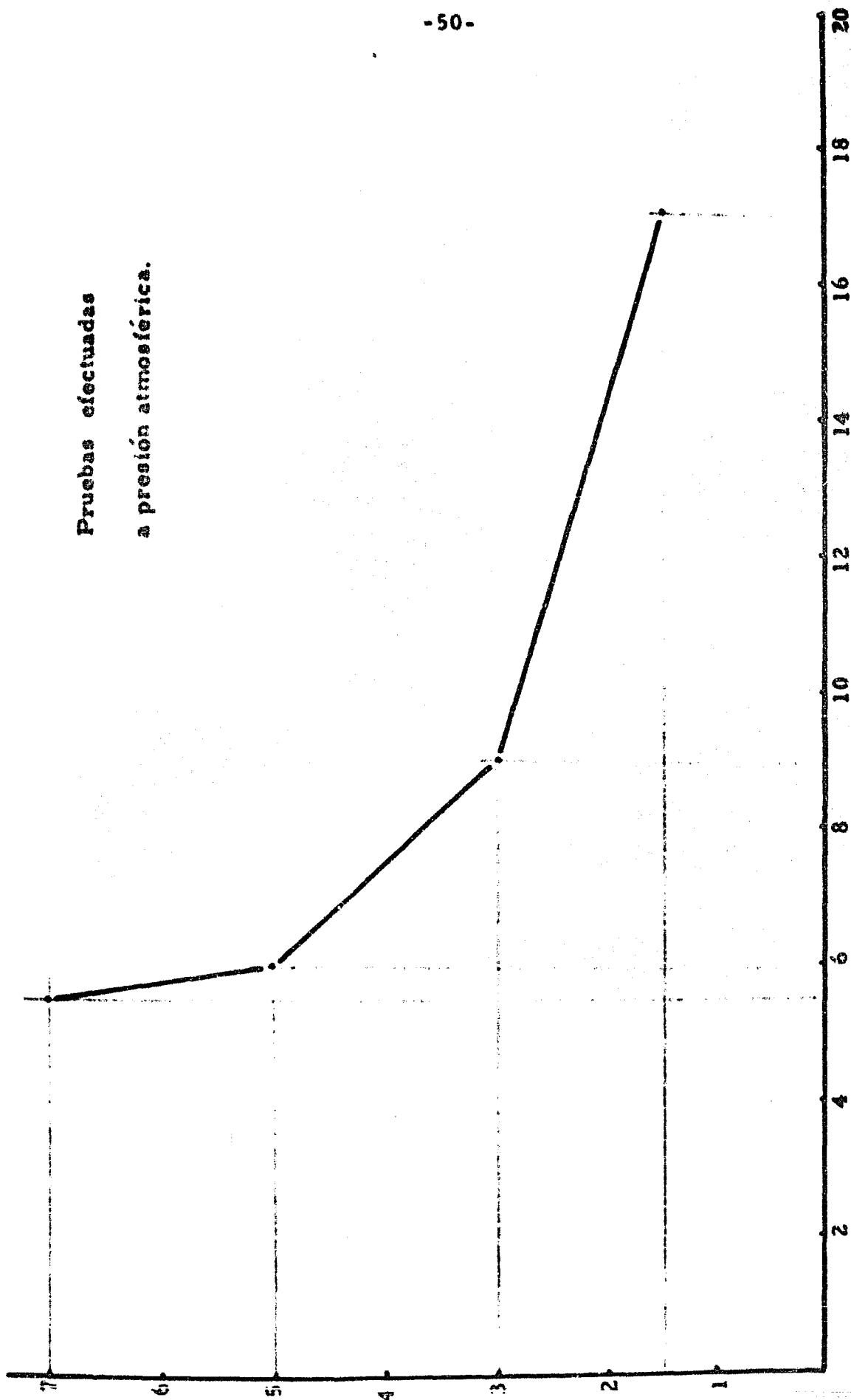
Pruebas efectuadas
a presión atmosférica.



tiempo de reacción (hrs.)

III. 4. A. 2

Pruebas efectuadas
a presión atmosférica.



III. 4.A. 3.

tiempo de reacción (hrs.)

-cada por ser sus resultados deficientes).

(VER GRAFICAS).

III. 4C. De los datos experimentales podemos dar a conocer la relación existente entre el incremento de la temperatura con respecto a la presión.

Los resultados satisfactorios derivados de las pruebas a presión elevada tienen su principal base en el incremento de la temperatura para acelerar la reacción ya que a presión atmosférica y reflujo máximo de metanol como se hizo inicialmente la temperatura no sobrepasó los 64 °C y con presión la temperatura se incrementó hasta 102-104 °C con 2.8 Kg/cm² de presión manométrica.

La relación la tenemos a continuación :

tiempo = minutos

temperatura = °C.

presión manométrica = $\frac{\text{Kg}}{\text{cm}^2}$

t	T	P	t	T	P
0	40	0	24.5	90	1.65
5	60	purga 0.1 → 0.0	24.5	90.5	1.70
10	62		25.0	91.0	1.78
13	65		25.0	92.0	1.85
13	67		25.5	93.0	1.88
14	68		26.0	94.0	1.95
14	70		26.5	95.0	2.00
15	71		27.0	96.0	2.10
15.5	72		27.5	97.0	2.20
16.5	73		27.5	98.0	2.25
17.0	74		28.0	98.5	2.30
17.5	76	0.75	28.5	99.0	2.30

t	T	P	t	T	P
18.0	77	0.80	29.0	100	2.35
18.5	78	0.85	29.5	100	2.40
19.0	79	0.90	29.5	100.5	2.45
19.5	79.5	0.95	30.0	100.5	2.50
20.0	80.5	1.00	30.5	101	2.55
20.5	81.0	1.10	31.0	101.5	2.55
21.0	82.0	1.15	31.5	101.5	2.60
21.5	83.0	1.20	32.0	102	2.65
22.0	85.0	1.30	32.5	102	2.68
22.5	86.0	1.35	33.0	102	2.70
23.0	87.0	1.45	33.5	102.5	2.75
23.5	88.0	1.50	34.0	102.5	2.80
23.5	89.0	1.55	----	103.0	2.80
24.0	89.0	1.60			

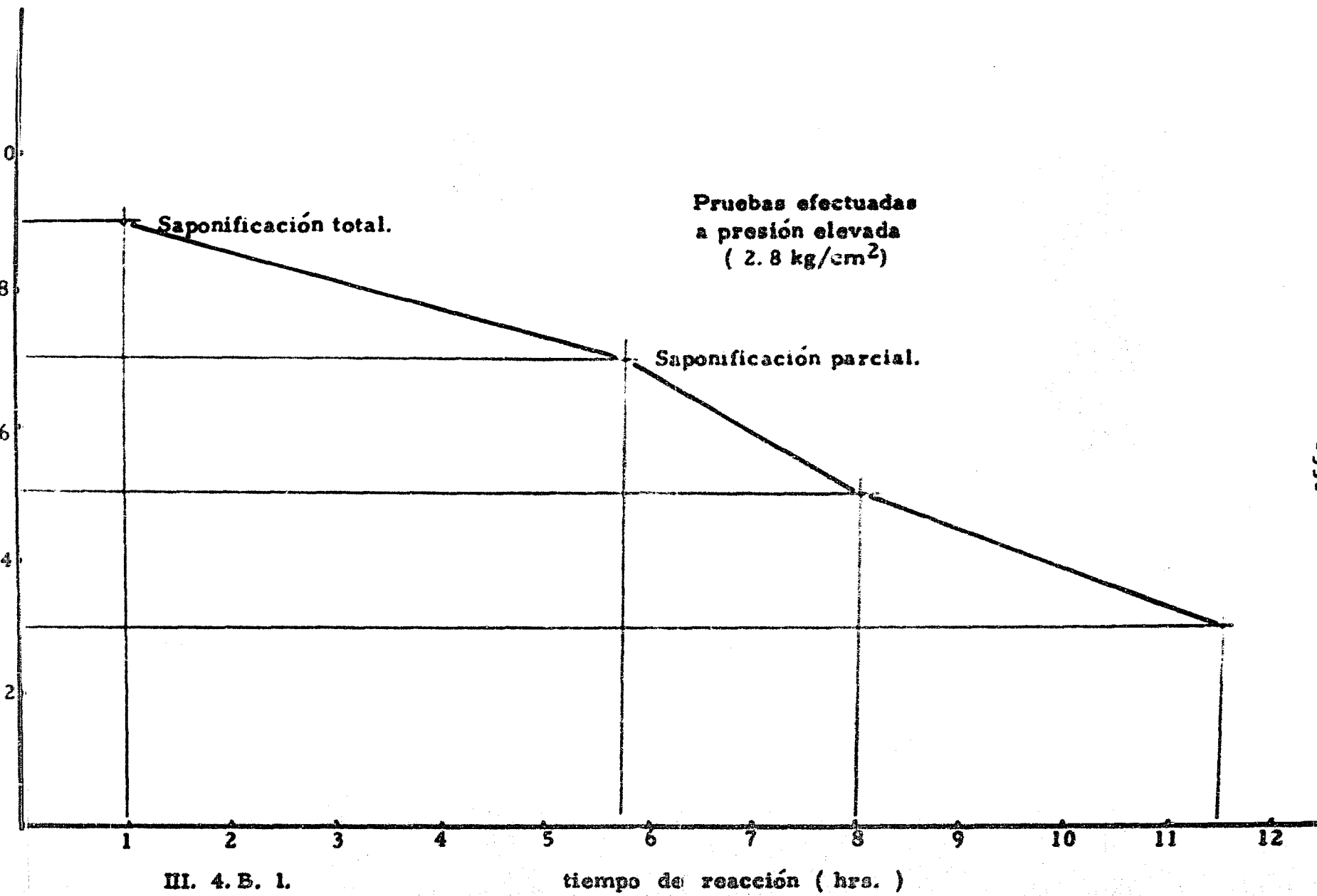
El tiempo (t) total 34.0 minutos fué el necesario para llegar a las condiciones deseadas en una prueba con 3.5 % de Metilato de sodio (solución 25 %), 577.5 gr. aceite de coco y 855 g. alcohol metílico (exceso).

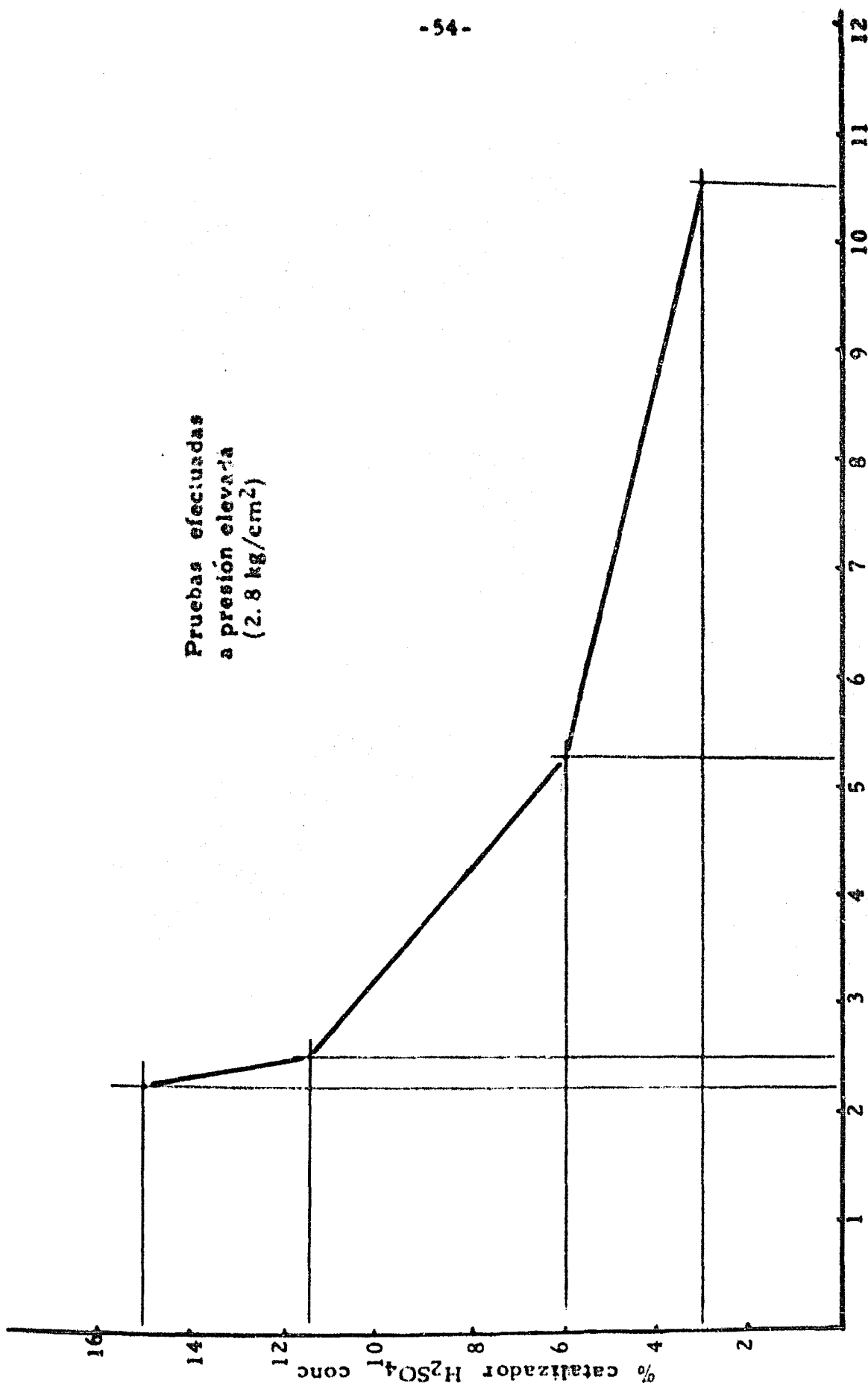
III. 5.- PURIFICACION DEL PRODUCTO.

III. 5A .- Eliminación del metanol en exceso y residuos del catalizador.

En todos los casos el alcohol metílico se extrae por medio de una destilación hasta alcanzar temperaturas de 70-75 °C y posteriormente con la aplicación de vacío se ayuda a una destilación exhaustiva del mismo hasta alcanzar temperaturas no mayores de los 120 °C y presión de 55 mm Hg.

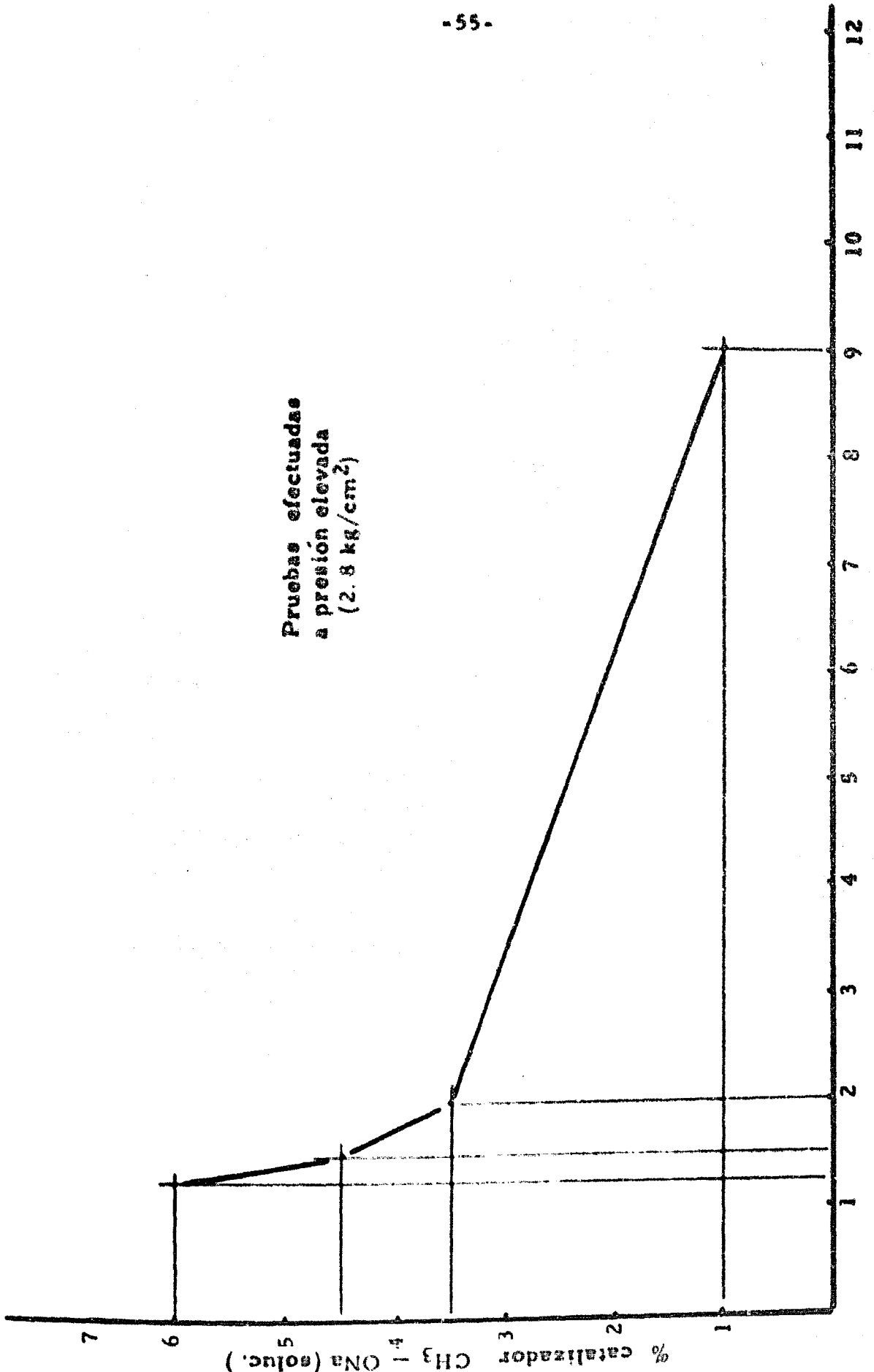
La inactivación del catalizador se lleva a cabo de varias formas según sea éste :





III. 4. B. 2.

Pruebas efectuadas
a presión elevada
(2.8 kg/cm²)



III. 4.B. 3.

Metilato de sodio : se inactiva agregando el ácido acético necesario para neutralizarlo.

Hidróxido de sodio : se inactiva en la misma forma que el metilato de sodio.

Acido sulfúrico : se inactiva con la adición de hidróxido de sodio disuelto en metanol (aprox. 30 gr. por litro).

Carbonato de sodio - Óxido de zinc., el sodio desprendido del carbonato de sodio se inactiva con ácido acético y el óxido de zinc se elimina por filtración.

III. 5 B.- Eliminación de impurezas provenientes del aceite de co co.-

La glicerina (13.2 - 13.5 %) involucrada en el aceite de coco y la formada en la reacción son eliminadas por separación en reposo; estas se precipitan al fondo del recipiente.

Las impurezas que pudiera llevar consigo el aceite de coco se eliminan por filtración del producto final a través de simples papeles filtros de paso no necesariamente fino.

Si se desea obtener un producto de mejor aspecto y calidad, es recomendable la filtración del mismo a través de papel filtro más fino, pero con un anterior calentamiento del éster en compañía de un 1.0 % de carbón activado (grado fino) hasta 80 - 90 °C.

C A P I T U L O I V

CINETICA DE LA REACCION.

IV. 1.- ECUACION DE LA VELOCIDAD DE REACCION.

Con base principal en los datos obtenidos de forma experimental se obtendrán en este capítulo las principales características de esta reacción química como lo son; el orden de la reacción, la constante específica de velocidad de reacción, la ecuación de velocidad de reacción.

IV. 1 A .- Datos experimentales :

Los datos sobre de los cuales se basaron dichos cálculos son provenientes de una de las pruebas efectuadas en el equipo a presión elevada (2.8 Kg/cm^2) y alta temperatura ($102-103^\circ\text{C}$) con Metilato de sodio como catalizador de la reacción.

Esta prueba fué seleccionada de entre las demás por sus resultados excelentes en lo que respecta a cantidad de catalizador (3.5 % de una solución al 25 % en metanol), tiempo de reacción total, rendimientos, calidad del éster metílico, facilidad de inactivación del catalizador, etc. (Ver capítulo III tabla III).

Los datos obtenidos de ella fueron encontrados al efectuarla en varias etapas e ir conociendo en cada una los rendimientos del producto así como las cantidades de reactivos que no habían entrado en reac

ción hasta ese instante. Después de haber hecho ésta experiencia en cinco ocasiones y observando que las variaciones en los resultados eran las que podrían permitirse por errores en el muestreo, se sacó un promedio para cada tiempo con lo que se formó la siguiente tabla (tiempo en minutos y concentración en moles).

t	Aceite coco (A)	Alcohol Metílico (B)	Esteres Metílicos
0	0.883	26.75	0.000
20	0.631	25.99	0.755
40	0.400	25.30	1.450
60	0.216	24.74	2.000
80	0.096	24.38	2.348
100	0.035	24.20	2.545
120	0.010	24.13	2.619
---	0.000	24.10 (exceso)	2.640

IV. 1.B.- Con los valores anteriores y las ecuaciones concernientes a cada orden de reacción dadas a continuación, obtendremos diversos valores de la constante específica de velocidad de reacción para cada ecuación al sustituir en ellas las diversas concentraciones correspondientes a un tiempo t

IV. 1B. 1- Ecuaciones.

Llamando en todos los casos :

A = concentración en moles del aceite de coco en cualquier tiempo.

A_0 = concentración inicial en moles del aceite de coco.

B = concentraciones en moles de alcohol metílico en cualquier instante.

B_0 = concentración inicial en moles de alcohol metílico.

a = número de moles que intervienen, de aceite de coco, estequiométricamente en la reacción.

b = número de moles que intervienen, de alcohol metílico, estequiométricamente en la reacción.



x = moles convertidos de cualquiera de los reactivos.

Reacción de orden cero: la velocidad de reacción es independiente de las concentraciones de las sustancias que participan en la reacción.



$$\frac{d A}{d t} = - k_A \quad \text{constante específica de velocidad de desaparición de A.}$$

$$\frac{d B}{d t} = - k_B \quad \text{constante específica de velocidad de desaparición de B}$$

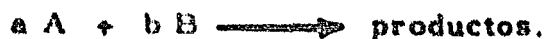
de la integración de la ecuación.

$$k_A = \frac{A_0 - A}{t}$$

Reacción de primer orden : la velocidad de reacción es proporcional a la concentración de uno de los reactivos.

$$\frac{dA}{dt} = -k_A A$$

la reacción puede ser :



integrando la ecuación :

$$k_A = \frac{1}{t} \ln \frac{A_0}{A}$$

Reacción de segundo orden : la velocidad de reacción es proporcional al cuadrado de la concentración de uno de los reactivos.

Tipo I

$$\frac{dA}{dt} = -k_A A^2$$

la reacción puede ser.



integrando la ecuación :

$$k_A = \frac{1}{t} \left[\frac{1}{A} - \frac{1}{A_0} \right]$$

la velocidad de reacción es proporcional al producto de las concentraciones de los dos reactivos.

$$\frac{dA}{dt} = -k_A AB$$

la ecuación puede ser



integrando la ecuación :

$$k_A = \frac{a}{t(bA_0 - aB_0)} \ln \left[\frac{AB_0}{A_0 B} \right]$$

donde $b \neq a$

$$A = A_0 - x$$

$$B = B_0 - x \frac{b}{a}$$

x = la cantidad de A que ha reaccionado.

Reacciones de tercer orden : según la estequiometría de la reacción :

Tipo I

$$\frac{dA}{dt} = -k_A A^3$$



integrando la ecuación

$$k_A = \frac{1}{2t} \left[\frac{1}{A^2} - \frac{1}{A_0^2} \right]$$

Tipo II

$$\frac{dA}{dt} = -k_A A^2 B \quad (1)$$

$$\frac{dA}{dt} = -k_A B^2 A \quad (2)$$

integrando la (1)

$$k_A = \frac{-a}{t(bA_0 - aB_0)} \left[\frac{1}{A} - \frac{1}{A_0} \right] + \frac{ab}{t(bA_0 - aB_0)^2} \ln \left[\frac{AB_0}{A_0 B} \right]$$

$$B = B_0 - \frac{b}{a} (A_0 - A)$$

$$A = A_0 - x$$

Tipo III

$$\frac{dA}{dt} = -k_A ABC$$

integrando la ecuación :

$$k_A = \frac{a^2}{\Delta b \Delta c (\Delta c - \Delta b) t b c} \left[(\Delta c - \Delta b) \ln \frac{A_0}{A} - \Delta c \ln \frac{A_0 - \Delta b}{A - \Delta b} + \Delta b \ln \frac{A_0 - \Delta c}{A - \Delta c} \right]$$

donde :

$$B = B_0 - \frac{b}{a} (A_0 - A) = \frac{b}{a} (A + \Delta_b)$$

$$C = C_0 - \frac{c}{a} (A_0 - A) = \frac{c}{a} (A + \Delta_c)$$

$$\Delta_b = \frac{a B_0}{b} - A_0$$

$$\Delta_c = \frac{a C_0}{c} - A_0$$

$$\frac{dA}{dt} = \frac{-bc}{a^2} k_A A (A + \Delta_b) (A + \Delta_c)$$

Los valores obtenidos en cada uno de los casos para k_A (constante específica de velocidad de desaparición del reactivo A; aceite de coco), los podemos comparar en la tabla IV. 1 :

TABLA IV .1

Tiempo (mins)	Moles (aceite)	Cero Orden	Primer Orden	segundo Orden		Tercer Orden Tipo I
				Tipo I	Tipo II	
0	0.833	0.000	0.0000	0.000	0.000	0.000
20	0.631	0.0126	0.062614	0.0221	0.00527	0.031
40	0.400	0.01207	0.014934	0.0340	0.00310	0.0612
60	0.216	0.01111	0.00463	0.0583	0.00345	0.1789
80	0.096	0.00980	0.001420	0.0790	0.00219	0.6681
100	0.035	0.00848	0.00073	0.1001	0.00121	4.0803
120	0.010	0.00730	0.00003	0.1230	0.00143	41.600

Como se puede observar en ninguno de los casos K_A per -
manece constante lo cual indica que el orden de reacción de la ecuación -
en cuestión no pertenece a ninguna de ellos.-

Existe la probabilidad de que el orden al que ésta reacción -
pertenece sea fraccionario ó mayor a 3 por lo que a continuación y par --
tiendo de los datos obtenido en forma experimental iniciamos un cálculo -
con el cual obtendremos el orden de la reacción, la constante específica -
de velocidad de reacción y la ecuación de velocidad de reacción.

IV.IC. ECUACION DE VELOCIDAD DE REACCION .-

Datos: Tabla IV. 2.

Tiempo en minutos de reacción

Concentración en moles de éster metílico formada.

θ	x
0	0.000
20	0.755
40	1.450
60	2.000
80	2.340
100	2.545
120	2.640

Graficando los valores anteriores se obtiene la curva (gráfica IV.1) de la cual podemos conocer entre un cierto intervalo de tiempo la velocidad de reacción aproximada (variación de la concentración x con respecto a t) por medio de los pendientes de la secciones en que se dividió arbitrariamente la curva

$$M_n = \frac{x_n - x_{n-1}}{\theta_n - \theta_{n-1}} = r_n$$

r_n Corresponde a la concentración x_n

Los resultados correspondientes en la tabla IV. 3.

TABLA IV 3

SEGMENTO	r_n (moles/min)	x moles
0 - 1 r_1)	3.775×10^{-2}	0.755
1 - 2 r_2)	3.475×10^{-2}	1.450
2 - 3 r_3)	2.750×10^{-2}	2.000
3 - 4 r_4)	1.742×10^{-2}	2.348
4 - 5 r_5)	0.984×10^{-2}	2.545

$$5 - 6 \quad r_6) \quad 0.145 \times 10^{-2} \quad 2.619$$

graficando los valores de la tabla IV.3 (r contra x) obtenemos la curva que rige la velocidad de reacción con respecto a la concentración (gráfica IV.2)

La ecuación de la curva resultante es la que rige la velocidad de reacción siendo de tipo:

$$r = k N^n$$

donde: n = orden de reacción

k = constante específica de velocidad
de aparición del éster formado.

r = velocidad de reacción

x = concentración del éster formado.

Se desconoce k y n.

por logaritmos:

$$\log r = \log k + n \log x$$

la ecuación anterior es del tipo

$$Y = m X + b$$

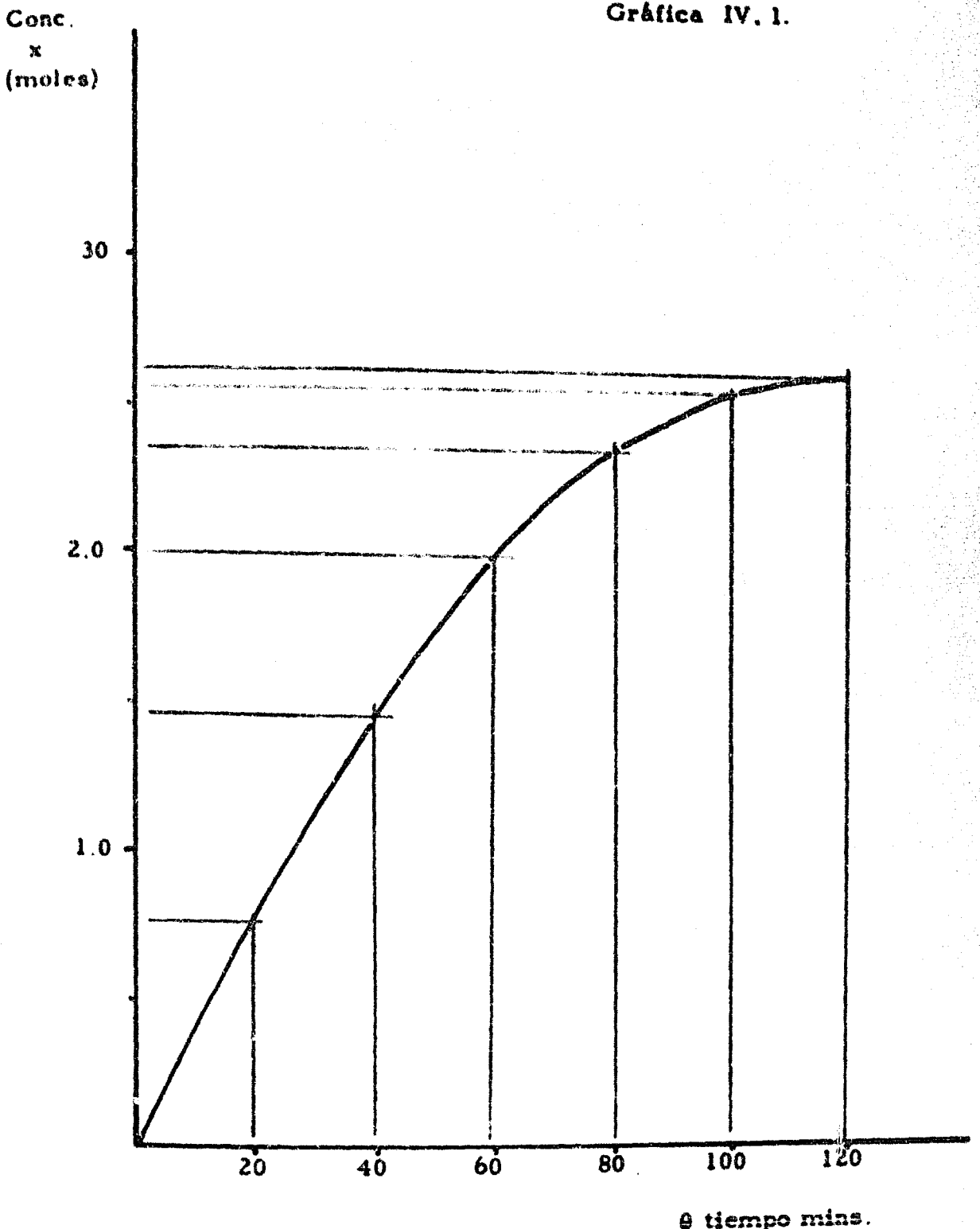
ecuación de una recta

donde: log k = ordenado al origen (b)

n = pendiente (m)

graficando log k contra log r (tabla IV 4) se encuentra una recta aproximada (gráfica IV. 3.)

Gráfica IV. 1.



Gráfica IV. 2.

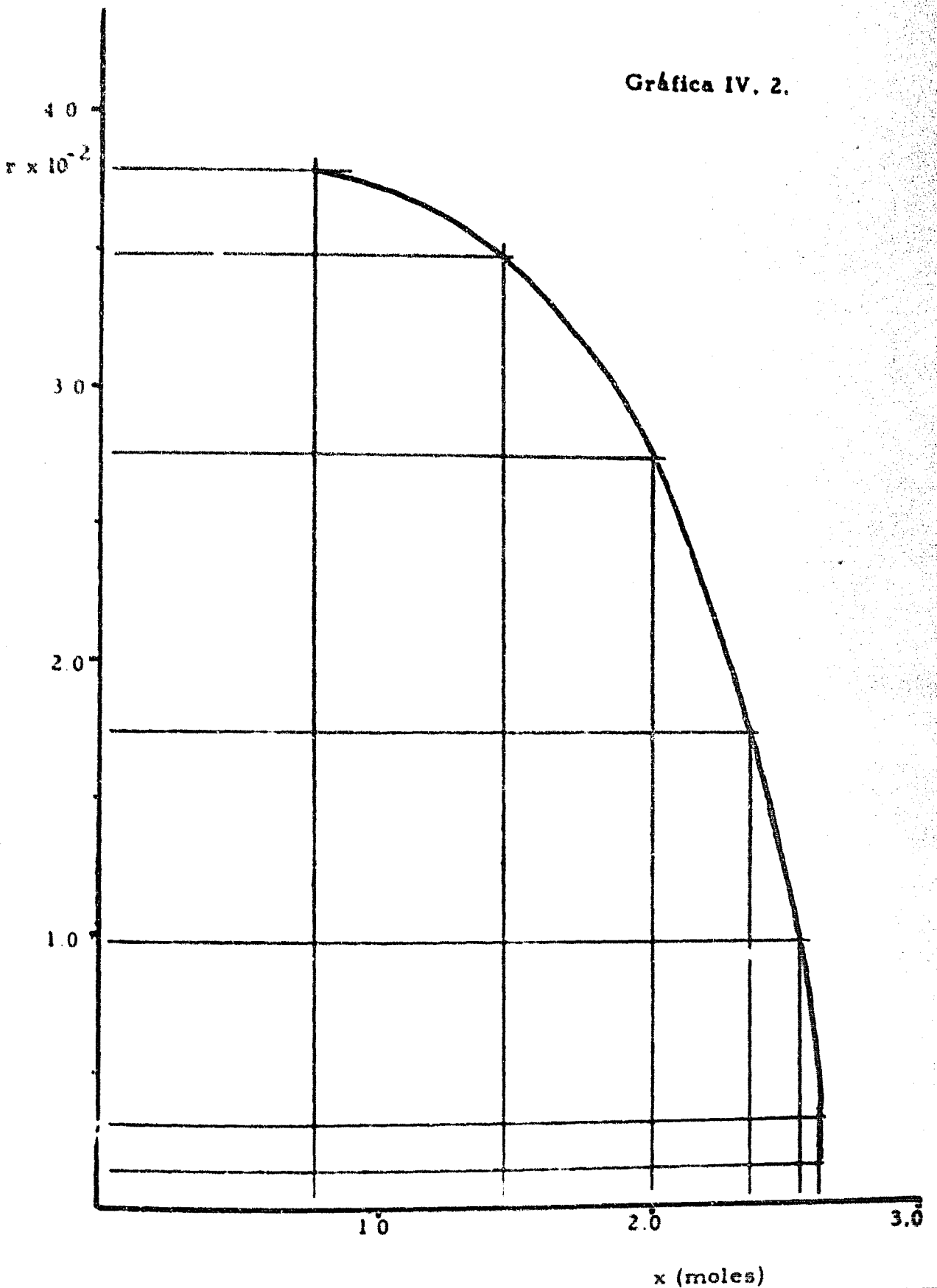


TABLA IV. 4

r	log r	x	log x
.03775	- 1.42408	0.755	- 0.1107
.03475	- 1.46005	1.450	0.16137
.02750	- 1.57067	2.000	0.30103
.01742	- 1.75895	2.348	0.3707
.00984	- 2.0070	2.545	0.40569
.00745	- 2.83900	2.607	0.41614

como se puede apreciar en la gráfica IV.3 el trazo de una recta con esos puntos es aproximada y la pendiente podría variar en cualesquiera de los casos, por lo que con el metodo de los cuadrador minimos se encontrara la recta "promedio" con los puntos conocidos.

Ecuación de la recta.

$$Y = a_0 + a_1 X \quad - (1)$$

donde a_0 y a_1 son determinados por una solución simultanea de las ecuaciones (2) y (3)

$$\sum Y = a_0 N + a_1 \sum X \quad - (2)$$

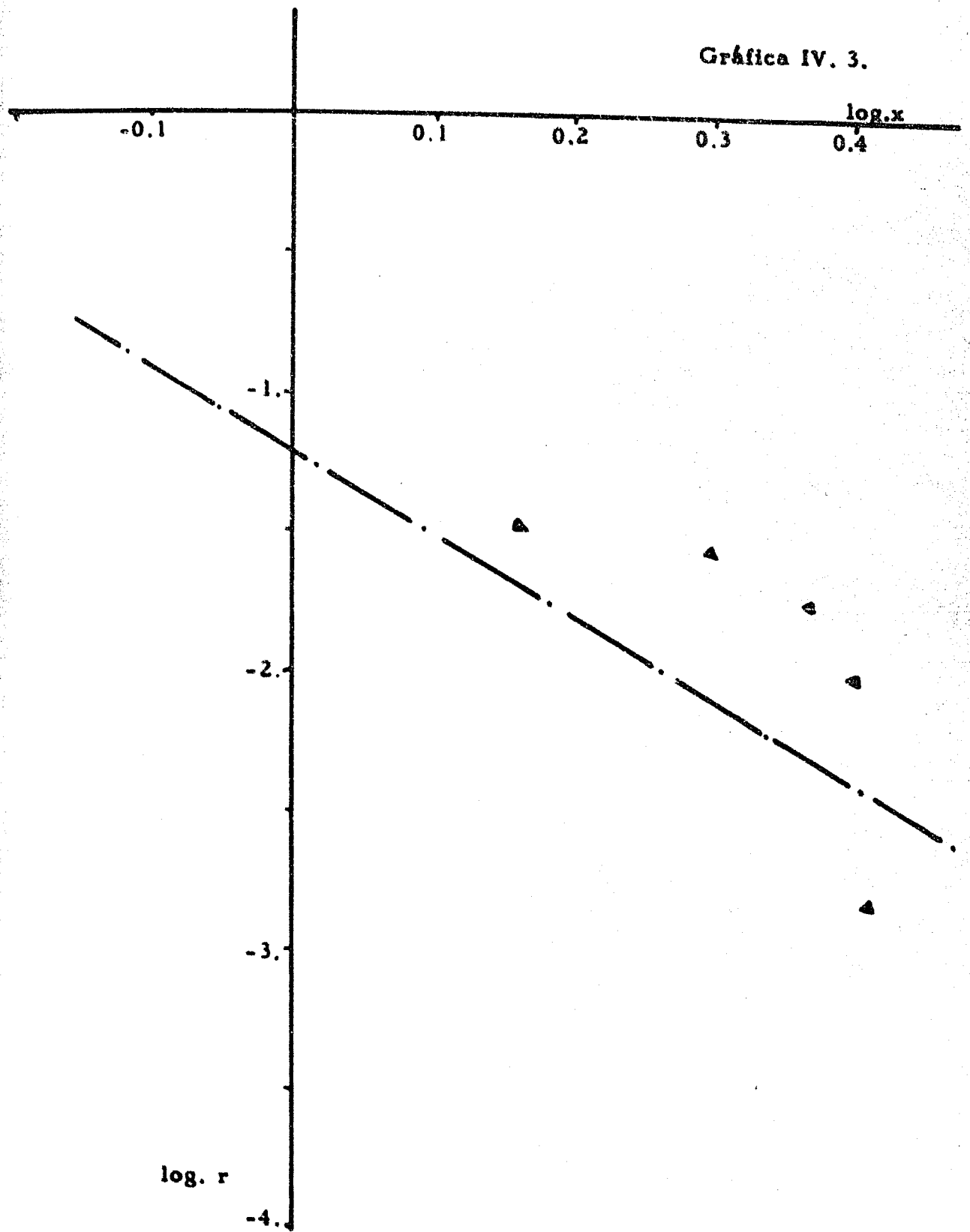
$$\sum X Y = a_0 \sum X + a_1 \sum X^2 \quad - (3)$$

Las constantes a_0 y a_1 quedan definidas como:

$$a_0 = \frac{(\sum Y) (\sum X^2) - (\sum X) (\sum XY)}{N \sum X^2 - (\sum X)^2}$$

$$a_1 = \frac{N \sum X Y - (\sum X) (\sum Y)}{N \sum X^2 - (\sum X)^2}$$

Gráfica IV. 3.



donde a_0 es ordenada al origen y a_1 la pendiente de la recta.

Tabulando los valores necesarios (tabla IV.5)

$$X = \log x$$

$$Y = \log r$$

TABLA IV.5

X	X	X ²	X Y
-1107	-1.42408	0.0122	0.1575
.16137	-1.46005	0.0259	-0.2350
.30103	-1.57067	0.0906	-0.4720
.37070	-1.75895	0.1370	-0.6480
.40569	-2.0070	0.1645	-0.8550
.41614	-2.8390	0.1730	-1.1660
<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
1.54423	- 11.05975	0.6032	-3.3700

$$\Sigma X = 1.54423$$

$$(\Sigma X)^2 = 2.398$$

$$\Sigma Y = 11.05975$$

$$\Sigma X Y = -3.3700$$

$$\Sigma X^2 = 0.6032$$

Sustituyendo en a_0 y a_1 , obtenemos:

$$a_0 = -1.192$$

$$a_1 = -2.49$$

La ecuación de la recta que pasa entre los puntos encontra-

dos al graficar $\log r$ contra $\log x$ es:

$$Y = -1.192 - 2.49 X$$

dando valores a X y Y (tabla IV.6)

TABLA IV.6

X	Y
0.0	-1.192
0.1	-1.441
0.2	-1.690
0.3	-1.939
0.3	-2.188

graficados los valores de la tabla IV.6 se encuentra la línea recta que pa
sa entre los puntos. (gráfica IV. 4)

De la ecuación

$$Y = -1.192 - 2.49 X$$

como $Y = \log r$

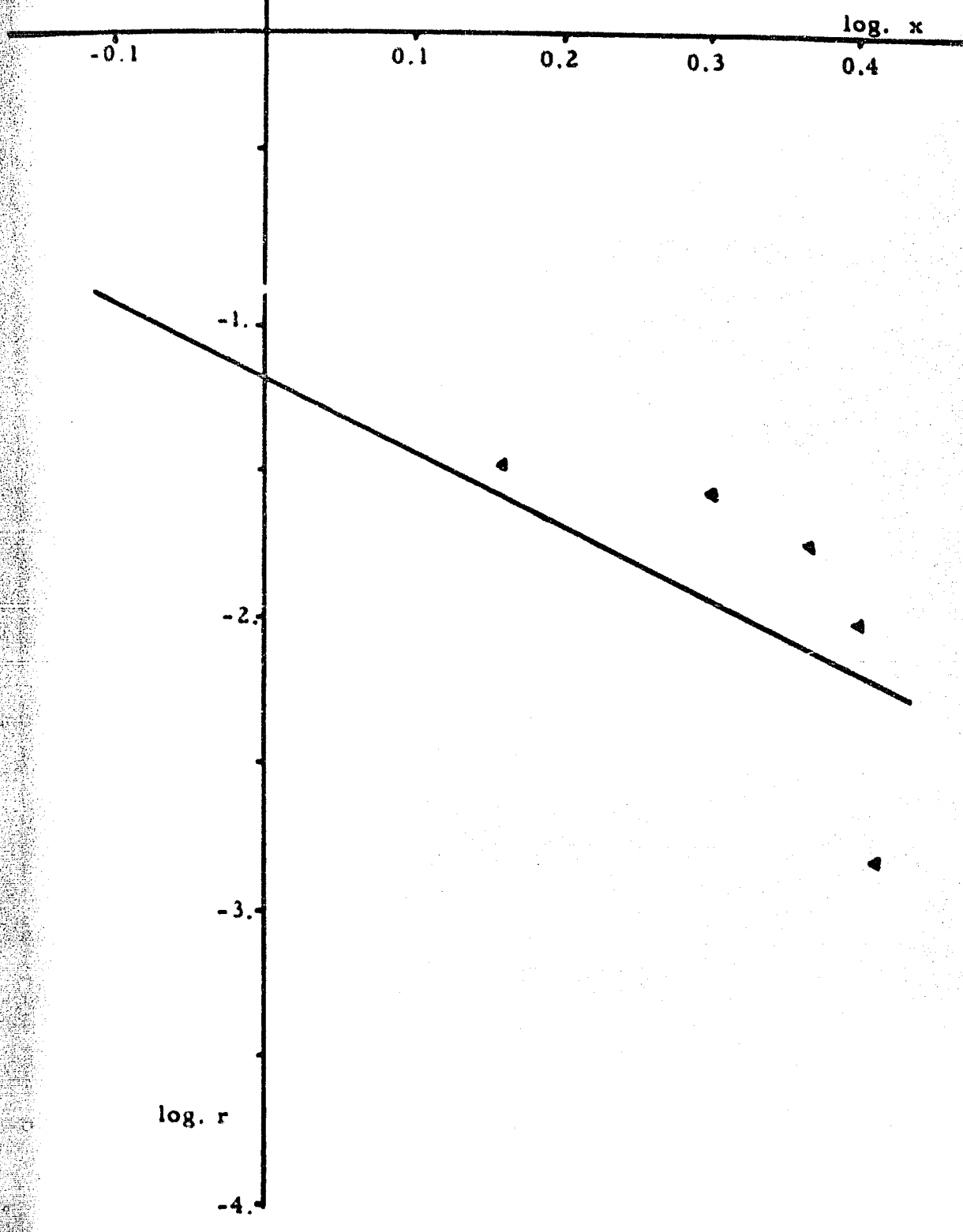
$$X = \log x$$

$$\log r = -1.192 - 2.49 \log x$$

sacando el antilogaritmo de esta ecuación encontramos la ecuación del ti
po exponencial correspondiente a la curva formada por los valores grafi
cados de la velocidad de reacción contra la concentración.-

$$r = 0.0642 x^{-2.49}$$

Gráfica IV. 4.



IV. 2 .- ORDEN DE REACCION.

La constante específica de velocidad de aparición del éster metílico que se forma es la ordenada al origen está dada por la ecuación anterior :

$$r = k_A x^n$$

$$k_A = 0.0642 \frac{\text{moles}^{3.4}}{\text{minuto}}$$

El orden al cual corresponde la curva es :

$$n = 2.4$$

Como se puede apreciar para el orden de la reacción tomamos 2.4 lo cual nos indica que es fraccionario.

Estas son las condiciones que rigen el comportamiento de la reacción efectuada entre el aceite de coco y el metanol con la presencia del 3.5 % de una solución al 25 % de metilato de sodio como catalizador a 102 °C y 2.8 Kg/cm² de presión manométrica a volumen constante.

C A P I T U L O V.

CONTROL DE CALIDAD DEL PRODUCTO.

Los puntos principales para el control de los ésteres metílicos derivados del aceite de coco son :

V. 1. - PROPIEDADES FISICAS.

V. 1. A. Peso molecular : 219.532 (aparente)

V. 1. B. Punto de fusión : - 4.5 a -6 °C

V. 1. C. " " ebullición : 230 °C aprox.

V. 1. D. Densidad : 0.868 25/25 °C

V. 1. E. Viscosidad (25°C) : 10-13 cp.

V. 1. F. Solubilidad 20°C :

En alcohol metílico : ∞

" " etílico : ∞

" agua : nula

V. 1. G. Índice de refracción ($n_{\frac{20}{D}}$) : 1.420

V. 1. H. Color : incoloro (ocasiones ligero amarillento).

V. 2. - OTROS ANALISIS.-

V.2A.- Índice de acidez.

V. 2.A. 1.- Límites.- 0.5 máximo.

V. 2.A. 2.- Técnica de análisis.-

Indica los miligramos usados para la neutralización de los "ácidos grasos libres" que se hallan en un gramo de grasas ó aceites.

Reactivos : Solución de Hidróxido de Potasio N/10 (exacta)

Solución de fenoftaleina

Procedimiento, tomar una muestra de 5 gr. de aceite o grasas, disolver en alcohol neutro. Titular con solución de Potasa N/10. x = ml. solución potásica usados.

Resultados :

$$\text{Índice de acidez} = \frac{x \times 0.00561}{W}$$

W = peso de la muestra.

V. 2B. Índice de saponificación.

V. 2B. 1 - Límites 245 - 265

V. 2B. 2- técnica del análisis.-

Indica los miligramos necesarios de hidróxido de Potasio con los cuales se saponifican los "ácidos grasos libres" y los "ésteres" de un gramo de grasa o aceite.

Reactivos : Solución alcohólica de Potasa (30 g en 1000 ml de alcohol neutro).

Solución N/2 de ácido clorhídrico (exacta)

Solución alcohólica de fenoftaleina.

Procedimiento : Titular 25 ml de solución Potásica con HCl N/2, en presencia de fenoftaleina (0.5 ml.) Llamando x = ml. usados de HCl N/2.

Tomar una muestra de 2 gr. de la grasa o aceite y agregar 25 ml. de solución potásica. Poner a ebullición lenta con refujo, 30 o 45 minutos. Titular en caliente con solución de HCl N/2 en presencia de

0.5 ml. de fenoftaleína. Llamando $y =$ ml. usados de HCl N/2 de ésta titulación.

Resultados :

$$\text{Índice de saponificación} = \frac{(x - y) \times 28.05}{W}$$

$W =$ peso de la muestra

V. 2 C.- Índice de éster.

V. 2 C. 1.- Límites - 195 - 210 (aprox.)

V. 2 C. 2 - Técnica del análisis.

Indica la cantidad en miligramos de hidróxido de Potasio - que son necesarios para saponificar los ésteres (glicéridos) en una grasa o aceite . Se obtiene de la diferencia entre el índice de saponificación y el índice de saponificación y el índice de acidez :

$I. S - I. A =$ Índice de éster.

V. 2 D.- Índice de yodo

V. 2 D. 1 - Límites. 8 - 14

V. 2D.2.- Técnica del análisis.-

Indica la cantidad de yodo adicionable a una grasa o ácido - graso en sus dobles enlaces no saturados.

Reactivos : tetracloruro de carbono q.p.

Cinco soluciones :

1^a. solución de wijs : 7.8 g tricloruro de yodo en 300 ml ácido acético glacial, a lo cual se agrega 8.5 g de yodo en 300 ml. del mismo ácido (si es necesario se calienta la última para la disolución del yodo metálico evi-

tándose en lo posible la sublimación del mismo).

Aforar la mezcla a 1000 ml. con el ácido.

2^a. solución : 30 gr. tiosulfato de sodio en 1000 ml. de agua.- (solución fresca).

3^a. solución : 10 g. yoduro de potasio en 100 ml. de agua.

4^a solución : 1 gramo de almidón soluble en 50 ml. de agua hirviente y en frío posteriormente.

Procedimiento : Determinación de los factores de las soluciones hechas:

Factor de tiosulfato de Sodio : En un matraz poner 10 ml. - de KI con 5 ml. de HCl 50 ml. de agua y 10 ml de una solución de Bicromato de Potasio (4.9167 g en 1000 ml de agua). Titular hasta coloración amarilla clara y agregar gotas de la solución 4^a. seguir titulando hasta desaparición de coloración azul. (hacer tres titulaciones y promediarlas) ml usados = "N".

Factor de la solución de Wijs : En un matraz poner 25 ml. de la solución 1^a y 10 ml de tetracloruro de carbono con 15 ml de solución 3^a. Titular con tiosulfato de sodio hasta una coloración amarilla clara y agregar gotas de solución 4^a terminando la titulación en la decoloración total de 1^a. solución.

Cantidades usadas de grasas según el tipo :

a) 1 g. grasas sólidas.

b) 0.4 g. aceites no secantes (0.4 - 0.5 g) como los ésteres metílicos derivados del aceite de coco.

c) 0.2 a 0.3 g Aceites secantes.

La muestra debe estar libre de agua e impurezas (filtrada por sulfato de sodio calcinado).

En un matraz poner la muestra con 10 ml. de tetracloruro de carbono y 25 ml. de la solución de Wijs. Dejar reposar en un lugar obscuro un tiempo :

- a) 15 mins. (grasas sólidas)
- b) 30 " (aceites no secantes)
- c) 60 " (" secantes).

Después se agregan 15 ml. de solución 3^a y se titula hasta coloración amarilla clara, agregándose unas gotas después de solución 4^a y terminando la titulación en la decoloración total de la solución.

Resultados :

x = ml. usados en la determinación del factor de la solución de Wijs.

y = ml. usados en la titulación de la muestra con tiosulfato.

W = peso de la muestra tomada según la grasa.

A 10 ml. Bicromato corresponden "N" de tiosulfato

A M ml Bicromato corresponden 10 de tiosulfato.

10 ml Bier. ----- "N" ml. tiosulf.

M ml " ----- 10 ml. tiosulf.

$$\text{Yodo} = \frac{0.012692}{M}$$

$$I. Y. = \frac{(x - y)}{W} \times \frac{0.012692}{M} \times 100$$

V. 2 E. Cantidad de glicerina libre en los ésteres.

V. 2 E. 1 - Límites 0.03 - 0.05 % máx.

V. 2 E. 2 - Técnica del análisis.-

Se disuelven 5 g. del éster en 25 ml. de acetato de etilo y se pasa la mezcla a un embudo de separación.

a) Se hacen tres extracciones con 10 ml. de sulfato de sodio al 10 % y las tres se pasan a un matraz, a l cual se agregan 24 ml. de ácido acético y 50 ml. de una solución de ácido Peryódico.

b) Juntamente con éste proceso se hace una reacción en blanco poniendo 24 ml de ácido acético y 50 ml de ácido Peryódico.

A los dos matraces se les añaden 10 ml de yoduro de Potasio al 25 % titulándose con tiosulfato de sodio 0.5 N contra almidón.

$$\text{Cálculo } \frac{92.06 \times n}{80 \times \text{Pe.}}$$

n = diferencia de volumen de tiosulfato de sodio empleado en las dos pruebas (a) y (b).

Pe = Acido Peryódico $\text{HI O}_4 \cdot 2 \text{H}_2 \text{O}$

(Preparación de ácido peryódico; se disuelven 11 g. del ácido en 200 ml. de agua y se afora a 1000 ml con ácido acético anhidro).

V. 2 F.- Humedad .

V. 2 F. 1- Límites : 0.5 - 0.1 % máx.



QUIMICA

V. 2 F. 2 - Técnica del análisis .

El % de humedad se determina por los métodos más comunes.

V. 2 G.- Composición %.

V. 2 G. 1.- Límites : estos límites son lo suficientemente amplios como para permitir variaciones provenientes de la composición original de la materia prima que se use.-

	% en volumen.
C ₆	0.5 - 1.0
C ₈	7.0 - 10.0
C ₁₀	4.0 - 10.0
C ₁₂	44.0 - 50.0
C ₁₄	14.0 - 22.0
C ₁₆	8.0 10.0
C ₁₈	7.0 - 13.0

V. 2 G. 2 - Técnica de análisis.

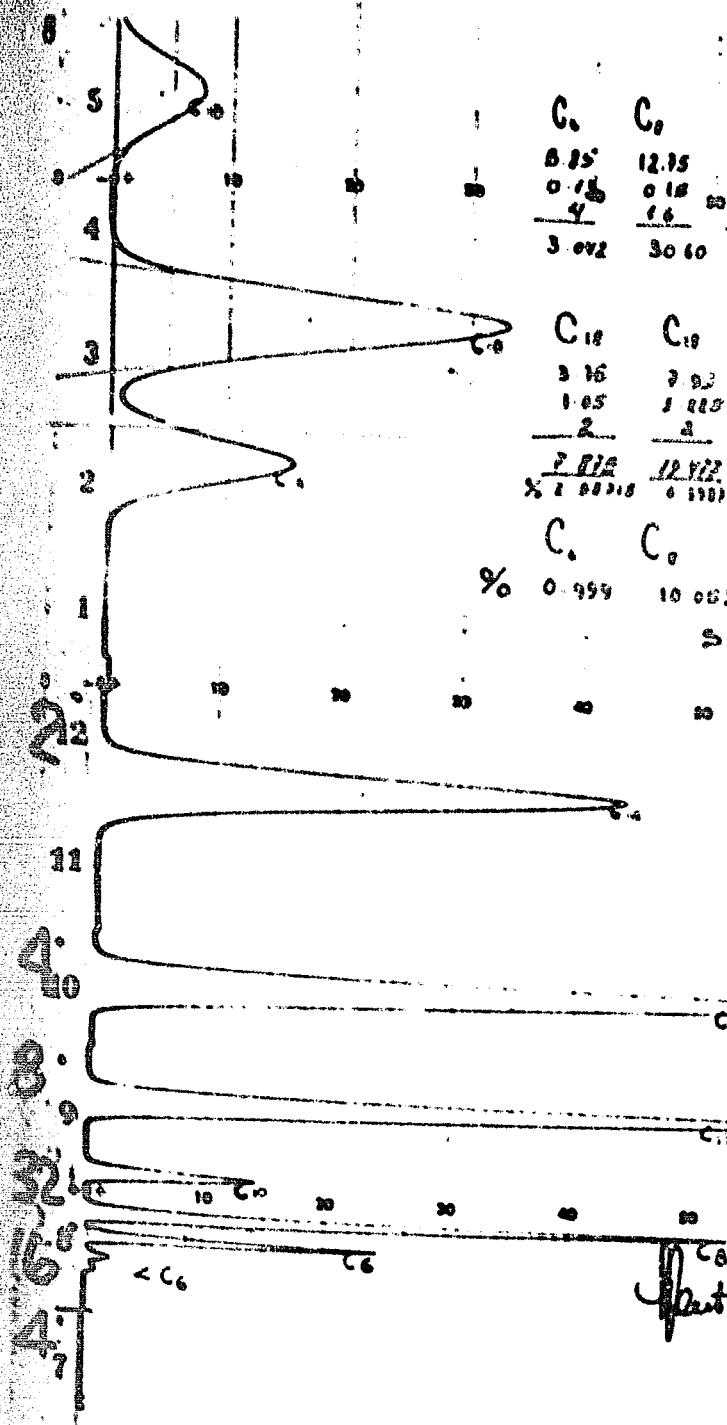
El análisis para este tipo de ésteres se puede llevar a cabo por medio de un cromatografo el cual proporciona los suficientes datos como para saber la composición deseada.

Un ejemplo de lo anterior lo tenemos en los dos gráficas siguientes, las cuales corresponden a dos ésteres metílicos del aceite de coco directamente y no de sus ácidos grasos :

Cabe hacer notar que en la segunda gráfica existe un porcentaje llamado "M", este corresponde a compuestos hallados en la mezcla menores a C_6 y son impurezas en el producto.

Estos cromatogramas fueron realizados por Carlo Erba -- Aparecci a una presión de 1.5 Kg/cm², en presencia de Helio (gas inerte), con un flujo de 50 ml/minuto, temperatura de evaporación 300 °C, - encontrándose los siguientes porcentajes.

Gráfica I	%	Gráfica II	%
C_6	----	-----	1.314
C_6	---- 0.999	-----	0.914
C_8	---- 10.053	-----	9.063
C_{10}	---- 6.891	-----	6.494
C_{12}	---- 42.314	-----	45.835
C_{14}	---- 19.703	-----	17.511
C_{16}	---- 9.288	-----	8.642
C_{18}	---- 10.748	-----	10.222
	100.000		99.999



C ₁	C ₂	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆
8.25	12.75	3.85	16.1	16.61	10.65
0.15	0.18	0.19	0.25	0.25	0.47
4	16	32	32	8	4
3.072	30.40	20.576	128.0	59.916	28.272

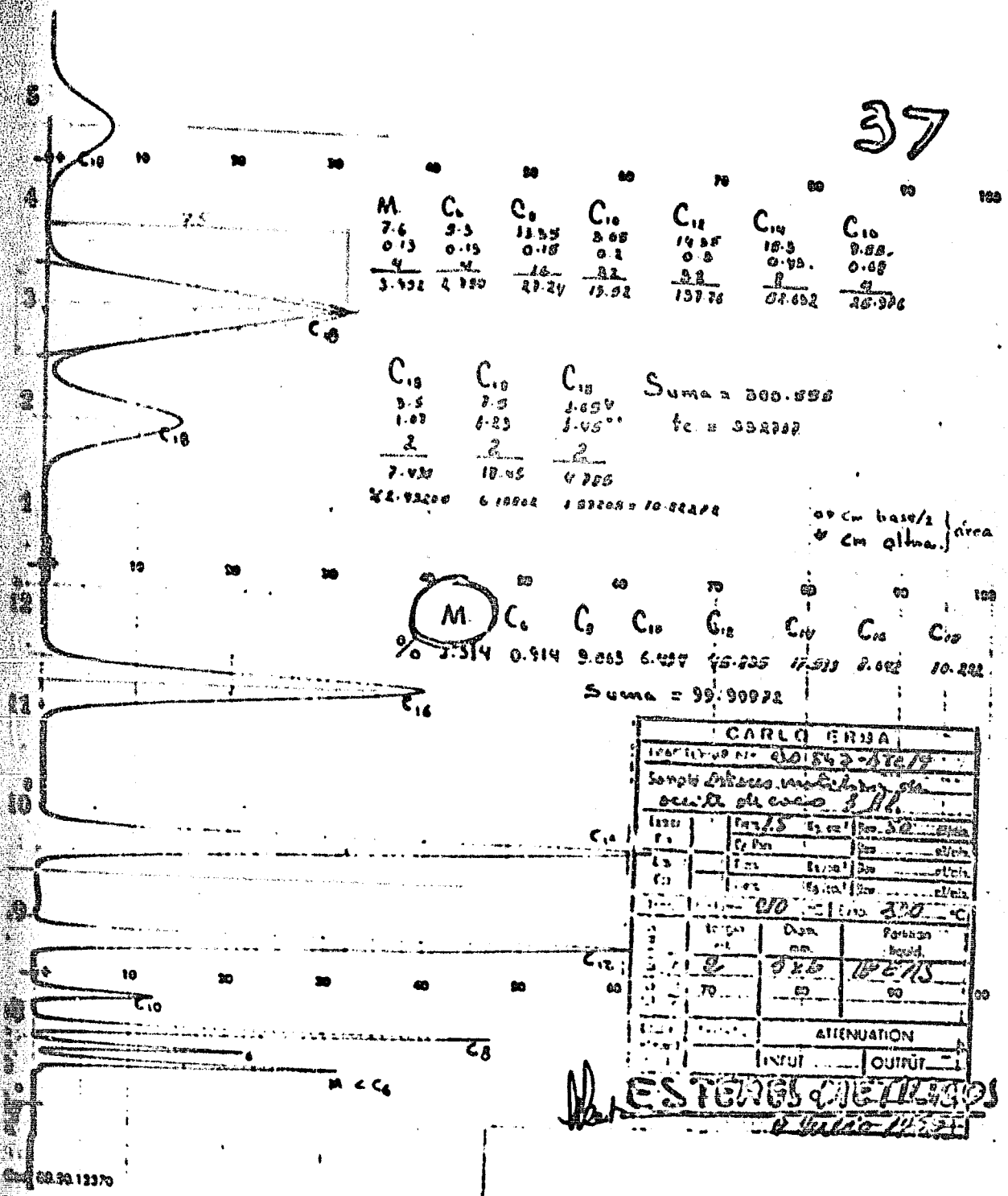
C ₁₈	C ₁₉	C ₂₀	Suma = 304.788
3.16	7.92	1.05	
1.85	1.28	1.48	fc = 328531
2	2	2	
7.112	12.712	3.165	
% 2.8218	6.1112	1.0254	= 10.9585

C ₁	C ₂	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈
0.994	10.063	6.791	42.314	19.705	9.287	10.708
Suma = 100.0008						

CALCULO		
30.542 - ATCR		
CANTIDAD DE MATERIAL		
2.112		
Long. C ₁	13.5 cm	50.00
Long. C ₂	13.5 cm	50.00
Long. C ₁₀	13.5 cm	50.00
Long. C ₁₂	13.5 cm	50.00
Long. C ₁₄	13.5 cm	50.00
Long. C ₁₆	13.5 cm	50.00
Long. C ₁₈	13.5 cm	50.00
Sub	19675	
ALTERNACION		
CURTID		
P. Rubio 11/5		

ESTERES MPTIUCOS
STOFFEL
 9-7-66 ks 13,35

37



M	C ₈	C ₈	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₀
7.6	9.3	13.55	2.65	14.85	18.3	9.88
0.13	0.15	0.18	0.2	0.5	0.45	0.68
4	2	16	32	52	8	9
3.432	2.180	27.28	15.92	137.78	67.652	28.306

C ₁₈	C ₁₀	C ₁₈	Suma =
3.5	7.3	2.65	289.898
1.03	6.23	1.45	tc = 332702
2	2	2	
7.43	18.45	4.705	
22.9200	6.1882	1.8208 = 10.2472	

cm base/2 (area)
cm altura

M	C ₈	C ₈	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₀	C ₁₀
7.514	0.914	9.265	6.427	45.235	17.513	2.622	10.222
Suma = 99.90972							

CARLO ERBA

Identific. N° 201542-18/19

Sample: *Intercambio metileno en aceite de coco 3 H.*

Temp. Inj.	175	Temp. Col.	200
Temp. Det.	200	Temp. Ref.	200
Flow Rate	1.00	Carrier Gas	N ₂
Detector	UV	Wavelength	250
Injection Vol.	10	Injection Speed	100
Attenuation	10	Integration	10

ESTEROS METILICOS

12/10/19

62.50 12370

C A P I T U L O V I

COMPARACION DEL PRODUCTO CON PRODUCTOS SIMILARES.

Esta comparación se llevará a cabo solamente con respecto a composición, propiedades físicas y resultados analíticos de los productos en cuestión, debido a que una comparación sobre el comportamiento de ellos al ser usados como materias primas, es difícil, dada la variedad existente de estos productos en el mercado y sus múltiples aplicaciones industriales.

Los ésteres metílicos derivados del aceite de coco, pueden compararse en primera instancia, con los producidos actualmente por compañías químicas mexicanas o extranjeras, posteriormente con ésteres metílicos derivados del aceite de coco ricos en un cierto tipo de éster, como los formados por cadenas lineales de C_8 a C_{10} ó C_{12} a C_{18} etc. a consecuencia de una eliminación total o parcial por medio de altas temperaturas, destilación y extracción por vacío de cadenas pequeñas no gratas para ciertos propósitos.

VI. 1.- COMPARACION DE ESTERES METILICOS DERIVADOS DE ACIDOS GRASOS DE ACEITE DE COCO CON PRODUCTOS SIMILARES PRODUCIDOS EN MEXICO.

	* EM. D. C.	* EM DAC.	* EM. DAC. 12-18
C ₆	.914	1	--
C ₈	9.06	9	--
C ₁₀	6.49	7.1	0 - 3
C ₁₂	45.83	46.0	52 - 57
C ₁₄	17.51	19.0	19 - 23
C ₁₆	8.64	8.0	8 - 11
C ₁₈	10.22	10	9 - 13
I. Acidez	0.5 máx.	0.2	0.5
I. Saponif.	245-265	255	235 - 245
I. Yodo	8 - 14	11	9 - 13
P. Fusión	-6°C	-44°C	-3°C
% Humed.	0.1 máx.	0.07	0.1

* E M D. C. Esteres metílicos derivados del aceite de coco obtenidos por este proceso.

* E M. DAC. Esteres metílicos derivados de ácidos grasos del aceite de coco. (productos en el mercado).

* E M. DAC. 12 - 18. Esteres metílicos derivados de ácidos grasos del aceite de coco con altos porcentajes en C₁₂, C₁₄, C₁₆ y C₁₈.

Existen una gran variedad de mezclas similares obtenidas de los ácidos grasos de variados aceites y grasas, algunos enriquecidos como ya se indicó anteriormente. La composición y propiedades de algu

Denominación	Ester Met.	Ester metil.	Ester metil.	Ester metil.	Ester metil.	Ester metil.	Ester metil.
	Ácido graso de coco C ₈ - C ₁₀	Ac. graso de coco C ₁₂ - C ₁₈	Ac. graso de coco C ₈ - C ₁₈	de ácido Láurico (70 %)	de ácido Láurico (80 %)	de ácido Láurico (90 %)	de ácido Láurico (98 %)
I. de Acidez	inf a 1	inf. 0.5	inf. 1.0	inf. 0.5	inf. 0.5	inf. 0.5	inf. 0.5
I. de Saponif.	320-335	235-245	245-265	250-260	253-263	257-265	260-263
I. de Yodo	1 aprox.	9 - 13	8 - 12	inf. 0.5	inf. 0.5	inf. 0.2	inf. 0.2
Punto de Solid. °C.	-28 aprox	-3 aprox	-8 aprox	-4 aprox	-4 aprox	1-4 aprox	4 aprox
Agua %	inf. a 0.2	inf. 0.1	inf. 0.1	inf. a .1	inf. 0.1	inf. 0.1	inf. 0.1
Composición							
C ₆ %	3 - 8	--	.5 - 1	--	--	--	--
C ₈	50 - 60	--	5 - 9	--	--	--	--
C ₁₀	30 - 40	0.3	5 - 8	0 - 2	0 - 2	2 - 5	0 - 2
C ₁₂	1 - 5	52 - 57	46 - 52	70 - 75	80 - 85	90 - 93	sup a 98
C ₁₄	---	19 - 23	14 - 20	22 - 30	12 - 20	2 - 5	0.2
C ₁₆	---	8 - 11	8 - 10	0 - 2	0 - 2	---	--
C ₁₈	---	9 - 13	8 - 12	--	--	---	--
Densidad @ 20°C	0.874	0.870	0.872	0.867	0.868	0.868	0.868

Una de estas mezclas se presentan en las siguientes tablas :

Denominación :	Ester metílico de ácido palmítico.	Ester metil. de ácido esteárico.	Ester metil. de ác. greso de sebo.	Ester metil. de ác. greso de sebo modificado.	Ester metil. de ác. greso de sebo modificado.	Ester metil. de ác. greso de sebo modificado.	Ester metil. de ác. greso de sebo modificado.
I. Acidez	inf. a 0.5	inf. a 1	inf. a 1	inf. a 1	inf. a 1	inf. a 1	inf. a 1
I. de Saponif.	227 - 236	203 - 209	187 - 191	193 - 199	193 - 199	193 - 199	193 - 200
I. de Yodo	inf. a 0.5	1 aprox	...	45 - 51	inf. a 2	inf. a 2	inf. a 2
Punto de solid.	15 - 16	23.5 aprox	36 aprox	12 - 14	28 aprox	28 aprox	--
Agua %	inf. a 0.1	inf. a 0.1	inf. a 0.1	inf. a 0.1	inf. a 0.1	inf. a 0.1	inf. a 0.1
Composición %							
C ₁₂	2 - 5	--	--	0.2	0.2	0.2	0 - 2
C ₁₄	90 - 94	2 - 5	--	2 - 7	3 - 6	2 - 7	3 - 6
C ₁₆	2 - 5	90 - 95	7 - 10	27 - 35	42 - 50	27 - 35	42 - 50
C ₁₈	--	2 - 5	90 - 92	60 - 67	64 - 50	60 - 67	64 - 50
C ₂₀	--	--	0 - 2	0 - 2	0 - 2	0 - 2	0 - 2
Densidad a 20°C	0.868 aprox	--	--	0.869 aprox	0.857 aprox	0.857 aprox	--

Denominación	Ester metílico de ácido oleico.	Ester metílico de ác. graso de aceite de colza.	Ester metílico de ác. graso de aceite de soja.	Ester metílico de ác. graso de aceite de ricino (crudo)	Ester metílico de ác. graso de aceite de linaza.
I. de acidez	inf. a 1	inf. a 1	inf. a 1	inf. a 2	inf. a 1
I. de Saponif.	192 - 197	173 - 178	189 - 195	178 aprox	189 - 195
I. de Yodo	80 - 88	94 - 98	120 - 140	85 aprox	170 - 180
Punto de solid. °C	- 15 aprox	- 9 aprox	--	--	- 9 aprox
Agua %	inf. a 0.1	inf. a 0.1	inf. a 0.1	--	inf. a 0.1
Composición %					
C ₁₂	0 - 2	0 - 2	--	--	--
C ₁₄	3 - 6	0 - 2	0 - 2	--	0 - 2
C ₁₆	8 - 14	5 - 8	6 - 10	--	5 - 10
C ₁₈	80 - 85	35 - 43	86 - 92	--	86 - 94
C ₂₀	0 - 2	8 - 12	0 - 2	--	0 - 2
C ₂₂	--	40 - 50	--	--	--
Densidad 20°C	0.874	0.875	0.877	(incl. de hidroxilo 155 aprox.)	0.887

Como ha podido observarse en las tablas anteriores existen muchos ésteres metílicos derivados de ácidos grasos de aceites o grasas con una variedad de porcentajes en su composición, los cuales, así como los ésteres metílicos derivados del aceite de coco directamente, tienen diferentes aplicaciones en la industria (ver capítulo I. 1) y son seleccionados por los interesados según su composición para fines determinados.

Naturalmente, de los ésteres metílicos derivados del aceite de coco fabricados por este procedimiento también es posible obtener mezclas de ésteres ricas en cierto tipo o tipos de éster por medio de un proceso secundario de destilación a altas temperaturas.

Como se ha podido observar, estos ésteres metílicos llenan los requisitos indispensables requeridos por la industria química, por lo que son aceptables como materia prima en los procesos en que sean requeridos.

C A P I T U L O V I I

REACTOR DE USOS MÚLTIPLES UTILIZADOS EN LA FABRICACION DEL PRODUCTO.

VII. 1.- Descripción del equipo .-

El ensamble de destilación está constituido por 3 unidades :

- Reactor con capacidad para 300 galones (1135.5 litros).
- Condensador con una área de transmisión de calor de 62 ft² dos pasos.
- Tanque receptor de condensadores con capacidad para 100 galones (378.5 litros).
- Sistema para reflujo de los gases condensados en el cambiador de calor.

VII. 2.- Especificaciones .-

VII. 2A.- REACTOR .

Tipo : recipiente con chaqueta para vapor, cerrado y soldado, marca Foudler .

Capacidad : 300 gals. u.s. (1135.5 litros).

Dimensiones : 46" diámetro interior x 41 - 5/8" lado.

Material de construcción, acero inoxidable 316 cepillado.

chaqueta acero al carbón.

Presión de diseño : 50 psi máxima presión interna o vacío interno total.

40 psi máxima presión en la chaqueta.

Aberturas : tapa cabezal.

1 - 12" x 16" entrada hombre con tapa y mirilla de -

3 - 1/2".

1 - 6" salida con brida.

3 - 2" salidas con brida.

1 - salida central para agitador

1 - 3 - 1/2" mirilla para alumbrado interior. eléctrico.

1 - 1 - 1/4" termopazo.

1 - 3" drene interior bridado.

Soportes : el reactor estará soportado por 4 tubos de 3" - diám.

Empaques : De asbesto comprimido protegidos por anillos de teflon. -

VII. 2 B. - CONDENSADOR. : Con 62 ft² de área de transmisión - de calor, dos pasos, coraza de 10" diám. 18 tubos 10' - long. total, 3/4" diám. ext. distribución triangular --- (pitch = 1")

Fabricado todo en acero inoxidable 316.

Modelo Pfaudler 1010 (haz de tubos fijo).

VII. 2 C. - TANQUE RECEPTOR DE CONDENSADOS :

Tipo : Modelo Pfaudler 603 sin chaqueta, cerrado y soldado.

Capacidad : 100 galones u.s. (378.5 litros).

Dimensiones : 32" diám. interior x 28 - 1/2" lado.

Material de construcción : acero inoxidable 316 cepillado.

Presión de diseño : 30 psi máxima presión interna.

Aberturas : tapa cabezal soldada.

1 - 5" entrada - manos.

2 - 3" salidas con brida.

1 - 2 " mirilla para alumbrado interior eléctrico.

1 - 2" salida bridada al fondo para drene.

Soportes : tanque soportado por 4 tubos de 2 " diám.

Empaques : De asbesto comprimido protegidos con teflón para todas las bridas.

VII. 2 D. - AGITACION : Motor de 3 HP. 3 fases, 50 c.p.s. 220

Volts. 1500 R.P.M. o prueba de explosión.

Estopero para trabajo pesado Pfaudler MB.

Agitador de propelas (3) fabricado con acero inoxidable 316 cepillado.

La velocidad del agitador es de 70 R.P.M.

Baffle : cepillado de acero inoxidable 316 con guía estopero.

VII. 2 E.- ACCESORIOS : Sistema de reflujo (tubos de 2" y 6" diám).

Bridas, válvulas, válvulas de seguridad fabricados en acero inoxidable 316.

Instrumentación: manómetro 100 psig máxima ; termómetro 240°C máx.; vacuómetro 100 cm Hg máx; dos registradores circulares para temperatura y presión.

VII. 3.- APLICACION.

Este ensamble de destilación tiene múltiples usos en la fábrica, entre los cuales se encuentra la producción de los ésteres metílicos, para lo cual no es necesario el funcionamiento del condensador en la reacción, ya que lo que se desea es elevar la presión para abatir el punto de ebullición de la mezcla pudiendo elevar la temperatura hasta un punto, en el cual la reacción se lleva a cabo en forma rápida.

Para la separación del metanol que queda en exceso se utiliza el condensador y el tanque receptor de condensados, para su destilación y recuperación. Posteriormente y después de la separación de los subproductos e impurezas por reposo, la mezcla de ésteres es purificada utilizando el sistema de condensador y tanque receptor para la eliminación por destilación y vacío del metanol restante en la mezcla.

Detalles en el plano adjunto : VII. 4 .

VII. 2 E. - ACCESORIOS : Sistema de reflujo (tubos de 2" y 6" -
diám).

Bridas, válvulas, válvulas de seguridad fabricados en
acero inoxidable 316.

Instrumentación: manómetro 100 psig máxima ; termó-
metro 240°C máx.; vacuómetro 100 cm Hg máx; dos re-
gistradores circulares para temperatura y presión.

VII. 3. - APLICACION.

Este ensamble de destilación tiene múltiples usos en la fá-
brica, entre los cuales se encuentra la producción de los ésteres metíli-
cos, para lo cual no es necesario el funcionamiento del condensador en la
reacción, ya que lo que se desea es elevar la presión para abatir el pun-
to de ebullición de la mezcla pudiendo elevar la temperatura hasta un pun-
to, en el cual la reacción se lleva a cabo en forma rápida.

Para la separación del metanol que queda en exceso se utili-
za el condensador y el tanque receptor de condensados, para su destila-
ción y recuperación. Posteriormente y después de la separación de los -
subproductos e impurezas por reposo, la mezcla de ésteres es purificada
utilizando el sistema de condensador y tanque receptor para la elimina-
ción por destilación y vacío del metanol restante en la mezcla.

Detalles en el plano adjunto : VII. 4 .

C A P I T U L O V I I I

COSTO DE PRODUCCION .

VIII. 1.- ASIGNACION GENERAL.

La asignación de los costos de producción por kilogramo de producto terminado no se lleva a cabo en una forma específica para cada batch producido considerando los gastos ocasionados por él. Esta distribución se efectúa por medio de un factor proveniente de dividir la Producción total anual de la planta entre los Gastos generales de fabricación totalen, al cual se le adiciona, el costo de la mano de obra, el costo del envase y el costo de las materias primas, éstas últimas se asignan según el tipo de producto de que se esté tratando salvo el costo de envase que se considera general para todos.

Los diversos tipos de productos se encuentran catalogados en 4 divisiones.

- A productos que sólo requieren mezclado.
 - B productos de fácil elaboración fabricados en grandes cantidades.
 - C productos de elaboración complicada.
 - D productos para la industria cosmética.
- El costo del envase es constante en todos los casos; los cos

tos de mano de obra son asignados según el tipo de producto en cuestión; el costo de la materia prima va de acuerdo con los requerimientos de cada producto.

Por lo tanto el costo de producción quedará distribuido de la siguiente forma :

Gastos de fabricación .- Factor general para todos los productos

Costos mano de obra .- Según el tipo de producto (A,B,C,D).

Costo materias primas.- Específicas para cada producto.

Costo envase .- Constante para todos los productos.

= COSTO DE PRODUCCION.

$$\frac{\text{Gastos de fabricación anuales totales}}{\text{producción total anual de la planta.}} = \text{factor.}$$

Los gastos de fabricación son los formados por gasto de agua, agua enfriamiento, electricidad, vapor, combustibles, reparación, mantenimiento.

VIII. 2 .- COSTO DE PRODUCC. DEL PRODUCTO CON MET.Na CATAL.

A partir de lo anterior podemos encontrar el costo de producción estimado para la fabricación de los ésteres metílicos derivados del aceite de coco con Metilato de sodio como catalizador.

\$/Kg. producto.

- Gastos de fabricación _____ 0.55

- Costo de mano de obra _____ 0.55

- Costo de envase _____ 0.15

1.25

- Costo de materias primas :

Partiendo de la reacción química y los rendimientos reales:

1000 Kg Esteres metílicos necesitan :

1.0006 Kg Aceite de coco.

0.0348 Kg Metilato de sodio (solución 25 %)

0.254 Kg Alcohol metílico (la reacción necesita únicamente 0.146 Kg/Kg prod. y consideramos un 8 % no recuperable).

0.010 Kg Carbón activado (purificación del producto).

Materias Primas.	\$/Kg.	Kg/Kg producto	\$/Kg producto.
Aceite de coco	5.50	1.0006	5.50
Metanol.	1.45	0.254	0.37
Catalizador.	9.50	0.0348	0.33
Carbón Activ.	5.75	0.010	0.06
			6.26 \$/kg.
COSTO DE PRODUCCION - - - - -			7.51 \$/kg.

Sobre este costo la compañía calcula determinados porcentajes por lo que corresponde a Gastos de administración y Ventas y otros gastos, con lo cual obtiene el costo final del producto considerando de antemano la utilidad, comisiones etc.

VIII. 3.- Cálculo del costo de producción estimado para la fabricación de los ésteres metílicos derivados del aceite de coco con Acido sulfúrico - como catalizador.

	\$ / Kg. producto.
-Gastos de fabricación. - _____	0.55
-Costo de mano de obra .- _____	0.55
-Costos de envase. - _____	0.15
	<hr/>
	1.25

-Costo de materias primas :

Partiendo igualmente de la reacción química y los rendimientos reales :

1.00 Kg. ésteres metílicos necesitan :

1.0006 Kg Aceite de coco.

0.115 Kg. Acido sulfúrico conc. (catalizador)

0.254 Kg. Alcohol metílico (la reacción necesita únicamente 0.146 Kg/Kg producto y consideramos un 8% no recuperable).

0.010 Kg. Carbón activado (purificación final).

0.047 Kg Hidróxido de sodio como inactivador del catalizador .

Materias Primas	\$/ Kg.	Kg/Kg producto	\$/Kg producto.
Acete de coco	5.50	1.0006	5.50
Metanol	1.45	0.254	0.37
Catalizador	0.39	0.115	0.045
Carbón Activado	5.75	0.01	0.06
Inactivador	0.57	0.047	0.026
			6.00 \$/Kg.
COSTO DE PRODUCCION .			7.25 \$/Kg.

VIII. 4.- VARIACION DE COSTO.

Existe una diferencia de 0.26 \$/Kg producto entre los ésteres fabricados con Metilato de sodio como catalizador y los producidos con Acido sulfúrico.

C A P I T U L O IX

DISCUSION DE RESULTADOS .

Exposición de los datos obtenidos experimentalmente en el curso de la investigación :

IX. 1. - Exceso de alcohol metílico en el proceso de fabricación -(referencias II. 1 B. teórica y III 2 A. 2 experimental).

Se pudo apreciar en forma clara por varias pruebas el incremento del rendimiento práctico de la reacción al romperse el equilibrio formado entre productos y reactivos por medio de un exceso en uno de los reactivos. En éste caso se usó el exceso de metanol debido a su fácil recuperación por destilación del producto obtenido así como de otras impurezas provenientes del aceite de coco. Para obtenerse un rendimiento práctico del 98 % (aprox) fué necesario usar un exceso del 1130 % sobre el alcohol metílico teórico necesario del cual prácticamente sólo se pierde un 8 % aparte del combinado para formar el éster metílico deseado.

El alcohol recuperado puede ser usado en fabricaciones subsecuentes sin ningún problema.

IX. 2.- Diferentes catalizadores en las pruebas a presión y pruebas a presión atmosférica. (referencias incisos III.2B y III. 3 B).

IX. 2 A. Comportamiento de los distintos catalizadores .

IX. 2A. 1.- Hidróxido de sodio en escamas.

Trae como consecuencia la formación de jabones por la reacción entre el aceite de coco y la sosa caustica, siendo éstos una impureza difícil de eliminar. Por la reacción en esta forma con el aceite de coco, la cantidad presente para actuar como medio catalítico en la reacción entre el aceite de coco y el alcohol metílico, se reduce considerablemente en un corto tiempo obteniéndose una gran cantidad de jabones en el poco éster metílico obtenido. Estas consecuencias lo hacen indeseable para su reducido costo en el mercado.

IX. 2A 2.- Metilato de sodio (solución al 25 % en metanol).

Tanto en las pruebas a presión atmosférica como elevada, este catalizador no corrosivo, dió resultados satisfactorios en lo que respecta a su fácil neutralización, eficiencia como catalizador y la reducción en forma inmejorable del tiempo de reacción total.

Puede decirse que su costo relativamente elevado en comparación con los demás, lo hace poco atractivo pero como los porcentajes en que se requiere son bajos esto no es un impedimento.

La ventaja mayor de este catalizador alcalino es que si no se inactiva al finalizar la reacción y se le deja en el éster metílico formado, sirve como medio catalítico en las reacciones en que intervienen los ésteres metílicos como materia prima principal como la obtención de "super amidas" o amidas de elevado peso molecular. Esto para la compañía para la cual se hizo la investigación es de sumo interés, ya que se

elimina la adición de catalizador en reacciones posteriores en las que la mezcla de ésteres metílicos es una de las materias primas.

IX. 2A. 3 Acido Sulfúrico.-

Este catalizador produjo resultados similares al anterior con respecto a su eficiencia. Solo que los porcentajes en que se usó fueron más elevados. Su grado de corrosión es el mayor de todos los catalizadores propuestos con la ventaja de que no existiendo medio acuoso, éste no aumenta.

El producto obtenido con él es de excelente calidad y la neutralización del ácido sulfúrico remanente se puede llevar a cabo con hidróxido de sodio en solución alcohólica. En el caso de hacer uso del producto para la fabricación de amidas de elevado peso molecular es necesario adicionar nuevamente un catalizador alcalino como metilato de sodio.

El manejo del ácido sulfúrico requiere muchas precauciones y más aún, cuando se adiciona a la mezcla de materias primas ya que por su desprendimiento de calor hace hervir el metanol peligrosamente.

IX. 2A. 4 Carbonato de sodio con óxido de zinc.

Esta mezcla inicialmente pareció que daría resultados satisfactorios ya que en otros tipos de transesterificaciones se usa con mucha frecuencia.

El carbonato de sodio se descompuso con lo que el dióxido

de carbono desprendido elevó la reacción mas rapidamente lo cual impidió que la temperatura pudiese llegar arriba de los 90 °C debido a que la presión aumentaría en forma excesiva.

El medio alcalino resultante produjo una saponificación parcial del aceite de coco por lo que el producto apareció con una cantidad de ellos elevada. Como hubo de reaccionar en ésta forma la cantidad de catalizador disminuyó dando un tiempo de reacción bastante -- considerable.

Posteriormente se elevó la cantidad pero los resultados -- fueron similares por lo que éste tipo de catalizador fué deshechado.

Como se puede apreciar, los catalizadores que ofrecieron mejores resultados fueron el ácido sulfúrico y el Metilato de Sodio con los cuales el tiempo de reacción fue reducido al minimo en las pruebas hechas en ambos equipos.

IX.3 Tiempo de reacción.-

(referencia: gráfica III 4A.1 a III 4A.3 y III. 4B.1 a III .4B3

En las gráficas obtenidas de los resultados encontrados en las pruebas efectuadas a presión atmosférica (III. 4A.1 a III. 4A.3) se -- pueden comparar los diferentes tiempos de reacción requeridos con los -- tres catalizadores usados a diferentes concentraciones. El tiempo minimo de reacción fue obtenido con metilato de sodio como catalizador (6 -- horas aprox.)

Por otra parte los resultados de las pruebas a presión --

fueron gráficos (III. 4B.1 a III. 4B.3) encontrándose que el metilato de sodio y el ácido sulfúrico como catalizadores aceleraron la reacción en forma satisfactora dando unos tiempos de reacción alrededor de 2.5 horas aprox.

En la gráfica (III 4B.2) podemos apreciar la variación del tiempo de reacción con respecto al porcentaje de sulfúrico usado y un porcentaje mayor al 11.5 % es innecesario ya que el tiempo de reacción no disminuye considerablemente si este aumenta.

En la gráfica (III.4B.3) el punto donde el tiempo de reacción es mínimo corresponde a 3.5% de Metilato de sodio mas allá del cual - el tiempo de reacción no varía aun que se incremente el porcentaje de catalizador.

Los mejores tiempos de reacción fueron encontrados con Metilato de sodio en un 3.5 % como catalizador, a presión elevada y 2 - horas de reacción.-

Posteriormente con 11.5 % de ácido sulfúrico conc. como catalizador se utilizó un tiempo de reacción de 2.5 horas.

IX.4 Cantidad de catalizador.-

Partiendo de lo anterior las cantidades de catalizador con mejores resultados fueron.

Metilato de sodio (solución al 25 % en Metanol) 3.5 %.-

Acido sulfúrico concentrado 11.5 %

IX.5 Purificación del producto.

Los resultados de una purificación hecha exclusivamente a través de papel filtro de poro no muy pequeño para eliminar partículas provenientes de las impurezas del aceite de coco fueron excelentes, pero la adición de 10 g por kg de producto de carbón activado en polvo mejora la apariencia del producto final si se desea.

IX.6 Calidad.

La calidad del producto obtenida con las condiciones anteriores es similar a la de los productos de su tipo en el mercado.

Esto se demostró por los cromatogramas obtenidos en un cromatógrafo de gases (inciso V.2C.2 gráficas I y II y los análisis contenidos en capítulo V concerniente a control de calidad.

Sus propiedades físicas (inciso V.1) son también similares a las que caracterizan a ésteres similares en la industria química.

IX.7 Producción;

En el reactor cuyas especificaciones y características aparecen en el capítulo VII se llevó a cabo la producción de los ésteres metílicos en batches de 300 kg de producto terminado y partiendo del tercero el producto fué obtenido bajo especificaciones estrictas.-

El tiempo de reacción fué de 130 minutos empezándose a -- contar al tenerse las condiciones necesarias de presión y temperatura.

El tiempo total ocupado por el proceso completo involucrando tiempos para enfriamiento, reposo, separación, destilación del metanol en exceso y purificación fué 9 horas eliminando los tiempos muertos.

El ensamble de destilación (reactor de usos múltiples) -- llena los requisitos necesarios para ser usados en la fabricación de la mezcla de ésteres metílicos ya que en la primera parte del proceso ó sea la reacción química se usa exclusivamente el reactor con presión y el condensador se elimina casi totalmente por no alimentársele agua de enfriamiento, posteriormente la unidad es usada en su totalidad para destilar el metanol en exceso y después de que la mezcla se separa por reposo se traslada el producto final nuevamente al reactor para que por una destilación y vacío exhaustivos se le eliminen las últimas trazas de metanol. -

IX.8 COSTOS DE PRODUCCION. -

La organización de los costos de producción por kilogramos de producto fabricado fué hecha para los ésteres metílicos elaborados en presencia de Metilato de sodio como catalizador y también para los producidos con ácido sulfúrico como tal.

El costo de producción por kilogramos de producto para el elaborado con un 3.5 % de Metilato de sodio como catalizador fué 7.51 \$/Kg.

El costo de producción por kilogramos de producto para el fabricado con 11.5 % de ácido sulfúrico concentrado fué de 7.25 \$/Kg.

La diferencia de precio por kilogramo es de 0.26 \$/Kg.

La producción con el ácido sulfúrico como catalizador es 0.26 \$ /Kg. mas barata que la hecha con metilato de sodio, pero ésta di

ferencia se cubre fácilmente en el caso particular de ésta industria dada que no se necesitará adicionar nuevamente catalizador en la producción posterior de amidas de elevado peso molecular donde los ésteres son materia prima principal

Por esta razón puede tomarse como costo de producción el correspondiente al producto fabricado con Metilato de Sodio (solución al 25 %).

C O N C L U S I O N E S

Para la elaboración de los ésteres metílicos derivados del aceite de coco por medio de una reacción de transesterificación con las propiedades antes mencionadas se requiere :

Aceite de coco 0.338 moles

Alcohol metílico (exceso) 10.210 moles

Catalizador : Metilato de sodio (solución al 25 % en metanol) 3.5 % con respecto al aceite de coco.

Temperatura 102 °C

Presión manométrica 2.7 - 2.8 kg/cm²

Velocidad de agitación 70 R.P.M.

Con las materias primas antes mencionadas y las condiciones de trabajo prescritas se obtiene una mol. del producto terminado, 0.33 moles de glicerina como subproducto. (el 92 % del metano es exceso es recuperable) .

La velocidad de reacción esta dada por la ecuación :

$$r = k_A x^{-2.4}$$

donde $k_A = 0.0642 \frac{\text{moles}^{3.4}}{\text{minuto}}$

(constante específica de velocidad de reacción).

El proceso se puede llevar a cabo en un ensamble de destilación que comprende un reactor, un condensador y un tanque receptor de condensados (capítulo VII) obteniéndose en él los mejores resultados.

La duración de un batch para obtener 300 kg. de producto -
es aproximadamente 9 horas (eliminando tiempos muertos)

El costo de producción es de 7.5 \$/Kg. de producto ter-
minado

B I B L I O G R A F I A

- "UNIT PROCESSES IN ORGANIC SYNTHESIS"

P. H. Groggins

Third edition

New York and London

Mc. Graw - Hill Book Company Inc.

1967

- "MODERN CHEMICAL PROCESSES"

Vol VI

Reinhold Publishing Co.

Champon & Hall, Ltd, London.

1961

- "CHEMICAL ENGINEERING KINETICS"

J. M. SMITH

Mc. Graw - Hill Book Company Inc.

New York, Toronto, London.

1960.

- "THE FOUNDATIONS OF CHEMICAL KINETICS"

HOHN H. PERRY

Fourth edition.

Mc Graw - Hill Book Company Inc.

New York, Toronto, London.

1960

"CHEMICAL ENGINEERS' HAND BOOK"

John H. Perry

Fourth edition.

Mc. Graw - Hill Book Company Inc.

New York, Toronto, London

"ORGANIC CHEMISTRY"

Louis F. Fieser and Mary Fieser.

Reinhold Publishing Corporation.

1956

"TRATADO DE QUIMICA ORGANICA"

Dr. Pablo Karrer

Segunda edición española.

Editorial Nacional, S. A.

1951

"TENSIDE"

2 Jahrgang. Heft 12

Seite 394 - 488

Dezembre 1965 Heft 12

Art. de Vol. Prof. Dr. Heinrich Bertsch

(Carl. hanser zeitschriftenverlag gmbh München)

"SURFACE ACTIVE AGENTS AND DETERGENTS"

Vol II pag 134

(schuatz Perry Beach)

Interscience publishers Inc

"THE MODERN SOAP AND DETERGENT INDUSTRY"

Geoffrey Mortin

Vol I By Edward I Cooke

The technical Press. Ltd. London.

1950

"CHEMICAL ABSTRACTS"

"APPLIED SCIENCE AND TECHNOLOGY INDEX".

(antes Industrial Art. Index)

1959

I N D I C E

	PAG.
INTRODUCCION	1
I CARACTERISTICAS DE LOS ESTERES METILICOS DERIVADOS DEL ACEITE DE COCO .	3
I 1.- Aplicación Industrial .	3
I 2.- Composición .	4
I 3.- Propiedades Físicas .	7
I 4.- Propiedades Químicas .	7
II BASES TEORICAS Y FUNDAMENTOS DE LA REACCION QUIMICA PARA SU OBTENCION .-	12
II 1.- Transesterificación .	12
II 2.- M. a. y primas necesarias .-	20
III ENSAYOS EN LABORATORIO .-	29
III 1 - Método de obtención .	29
III 2 - Pruebas efectuadas en equipo de vidrio a presión atmosférica .	39
III 3.- Pruebas efectuadas en equipo para trabajo a pre- siones mayores a la atmosférica .-	45
III 4.- Gráficas de los resultados obtenidos experimen- talmente .	47
III 5.- Purificación del producto .	52
IV CINETICA DE LA REACCION .	57
IV 1.- Ecuación de Veloc. de reacción .	57
IV 2 - Orden de reacción, Cte. específica de veloc. de reacción .	73
V CONTROL DE CALIDAD DEL PRODUCTO .-	74
V 1 - Propiedades físicas .-	74
V 2.- Otros analisis .	74

	PAG.
VI COMPARACION DEL PRODUCTO CON PRODUCTOS SIMILARES . -	82
Tablas comparativas de propiedades físicas y químicas	
VII REACTOR DE USOS MULTIPLES UTILIZADO EN LA OBTENCION DEL PRODUCTO -	88
VII 1 - Descripción del equipo -	88
VII 2 - Especificaciones -	88
VII 3 - Aplicación -	91
VII 4 - Plano de construcción -	
VIII COSTO DE PRODUCCION -	92
VIII 1 - Asignación general -	92
VIII 2 - Costo de producción del producto con metilato de sodio como cat -	93
VIII 3 - Costo de producción del producto con ácido sulfúrico como catalizador -	95
VIII 4 - Variación de costo -	96
IX DISCUSION DE RESULTADOS . -	97
IX 1 - Resultado del exceso de metanol.-	97
IX 2 - Diferentes catalizadores en pruebas a presión atmosférica y elevada -	97
IX 3 - Tiempo de reacción .-	100
IX 4 - Cantidades de catalizadores .-	102
IX 5 - Purificación del producto.-	102
IX 6 - Calidad -	103
IX 7 - Producción -	103
IX 8 - Costos de producción .-	104
CONCLUSIONES -	106
BIBLIOGRAFIA -	108