

Epoxidación de aceite de soja refinado mediante oxígeno molecular. Influencia de las variables. Estudio cinético.

Por P. J. Martínez de la Cuesta*, E. Rus Martínez y V. Román Cortés.

Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus Universitario de Teatinos. 29071 - Málaga.

RESUMEN

Epoxidación de aceite de soja refinado mediante oxígeno molecular. Influencia de las variables. Estudio cinético.

Se ha estudiado la influencia de la temperatura, concentración de catalizador y concentración inicial de insaturación sobre la formación de epóxido y desaparición de los ésteres de los ácidos oleico y linoleico, en la reacción de epoxidación en fase líquida de aceite de soja con oxígeno molecular usando acetilacetato de molibdenilo (AAMO) como catalizador. A partir de los datos, obtenidos según un diseño factorial complejo, se ha deducido una ecuación para la velocidad de formación de epóxido en función de las tres variables estudiadas.

Se propone también un modelo cinético a partir del cual, y siguiendo el método numérico de Runge-Kutta que simula la reacción que tiene lugar, se determinan los valores de las constantes cinéticas y respectivas energías de activación.

PALABRAS-CLAVE: Aceite de soja - Cinética - Epoxidación - Oxígeno molecular.

SUMMARY

Epoxidation of refined soy-bean oil by molecular oxygen. Influence of the variables. Kinetic study.

The influences of temperature, concentration of catalyst and initial concentration of unsaturation on epoxide formation and esters from oleic and linoleic acids disappearance in liquid phase epoxidation reaction by molecular oxygen of soy-bean oil using molybdenyl-acetyl-acetate as catalyst, has been studied.

From experimental data obtained by a complex factorial design, an equation for epoxide formation reaction rate as a function of temperature, catalyst concentration and unsaturation initial concentration were deduced.

A kinetic model is proposed too and using a calculation program based on 4th Order Runge-Kutta numerical procedure to simulate the reactions that took place, the kinetic coefficients and activation energies that best fitted the calculated data to the experimental data were determined.

KEY-WORDS: Epoxidation - Kinetic - Molecular oxygen - Soy-bean oil.

1. INTRODUCCION

La epoxidación directa con oxígeno molecular de aceites vegetales aunque da lugar a menores rendimientos que la epoxidación mediante hidroperóxidos, puede llevar consigo un importante ahorro económico y se presenta como una vía alternativa para la obtención de aceites epoxidados.

Además, entre los numerosos epóxidos existentes, los aceites y ésteres grasos epoxidados constituyen un grupo de indudable interés industrial, debido a sus aplicaciones como plastificantes y estabilizadores de polímeros sintéticos (1) (2) (3) (4), así como en cosmética y productos farmacéuticos (5).

Por otra parte, el aceite de soja contiene un elevado porcentaje de ácido linoleico, del 48 al 60 %, y un porcentaje de ácido oleico comprendido entre el 16 y 30%. Asimismo, contiene ácido linoléico en un porcentaje que varía entre el 5 y el 9%. Por ello, constituye un sustrato muy adecuado para la incorporación del grupo epoxi con buenos resultados.

El presente trabajo da a conocer los resultados obtenidos al epoxidar el aceite de soja refinado mediante oxígeno molecular en presencia de acetilacetato de molibdenilo como catalizador y azodiisobutiro-nitrilo como iniciador, para la formación in situ de hidroperóxido.

2. APARATO Y TECNICA EXPERIMENTAL

El aparato en el que se han llevado a cabo las reacciones de oxidación ha sido ya detallado en artículos anteriores (6) (7).

Se han utilizado los siguientes productos:

- Aceite de soja refinado de composición en peso siguiente: 26'57% ester metílico de ácido oleico; 53'67% ester metílico de ácido linoleico; 5'46% ester metílico de ácido linoléico; 10'65% ester metílico de ácido palmítico; y 3'63% ester metílico de ácido estearico. Densidad: 0'918 g/ml; índice de refracción a 20°C: 1'472; e índice de yodo (método de Wijs): 130.

- Oxígeno, comprimido en botella de acero, a 150 atmósferas de presión inicial y 99% de riqueza.

- Acetilacetato de molibdenilo comercial del 98% de pureza y estado de oxidación +6.

- Azodiisobutironitrilo (C₈H₁₂N₄) de pureza para análisis.

– Y clorobenceno (disolvente inerte), con pureza del 99%.

De las muestras extraídas a intervalos determinados de tiempo se analizó el hidroperóxido formado durante la reacción, por un método yodométrico (7), el epóxido formado, por reacción con cloruro de piridinio (8), y los ésteres de los ácidos grasos insaturados por cromatografía de gases, previa metilación de la muestra.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION DE LOS MISMOS

Influencia de la temperatura

En las figuras "1a", "1b" y "1c" pueden observarse las curvas de formación de epóxido y de desaparición de los ésteres derivados de los ácidos linoleicos y oleico, correspondientes a dos reacciones llevadas a cabo a 110°C y 90°C respectivamente, con una concentración inicial, de aceite de soja, referida a la insaturación, de 3'60 mol/l y de acetyl-acetonato de molibdenilo de $7'5 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Puede observarse como el aumento de la temperatura favorece al principio la formación de epóxido, aunque para tiempos largos de reacción el efecto puede ser contrario. Por otra parte, se pone de relieve que para condiciones dadas, el linoleato desaparece mucho más rápidamente que el oleato.

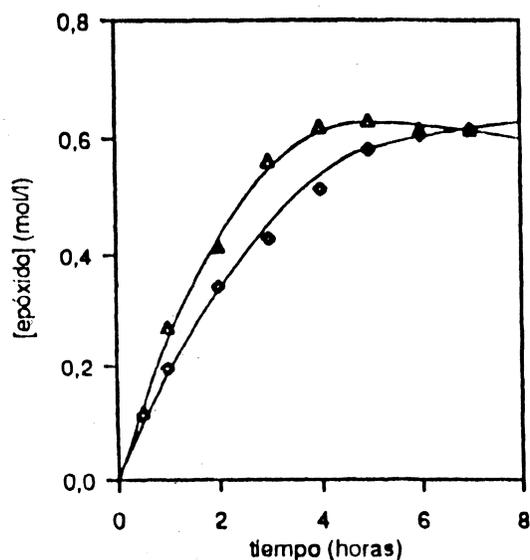


Figura 1a

Epoxidación de aceite de soja mediante oxígeno molecular. Curvas de formación de epóxido. (AAMo) = $7'5 \cdot 10^{-4}$ M; (Insaturación) = 3'60 M
 Δ Temperatura = 110°C
 ○ Temperatura = 90°C

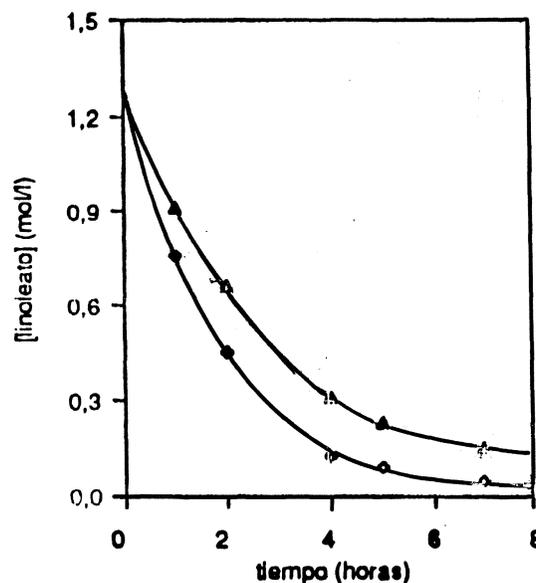


Figura 1b

Epoxidación de aceite de soja mediante oxígeno molecular. Curvas de desaparición de linoleato. (AAMo) = $7'5 \cdot 10^{-4}$ M; (Insaturación) = 3'60 M
 ○ Temperatura = 110°C
 Δ Temperatura = 90°C

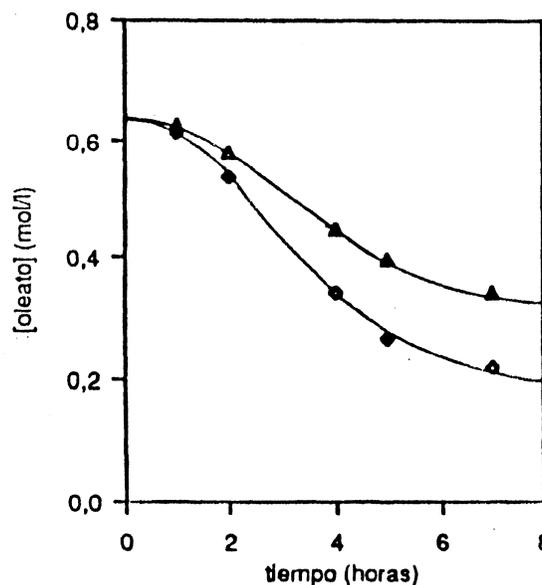


Figura 1c

Epoxidación de aceite de soja mediante oxígeno molecular. Curvas de desaparición de oleato. (AAMo) = $7'5 \cdot 10^{-4}$ M; (Insaturación) = 3'60 M
 ○ Temperatura = 110°C
 Δ Temperatura = 90°C

Influencia de la concentración de catalizador.

Se han representado en las figuras "2a", "2b" y "2c" las curvas de formación de epóxido y de desaparición de linoleato y de oleato correspondientes a dos reacciones llevadas a cabo con concentraciones

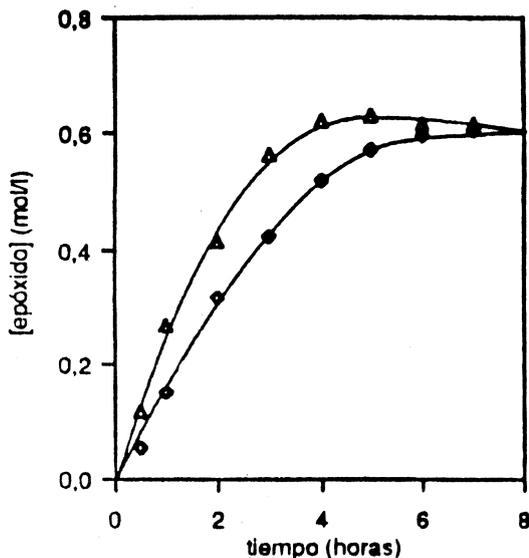


Figura 2a

Epoxidación de aceite de soja mediante oxígeno molecular. Curvas de formación de epóxido.

Temperatura = 110°C; (Insaturación) = 3'60 M

Δ (AAMo) = 7'5 · 10⁻⁴ M

○ (AAMo) = 2'5 · 10⁻⁴ M

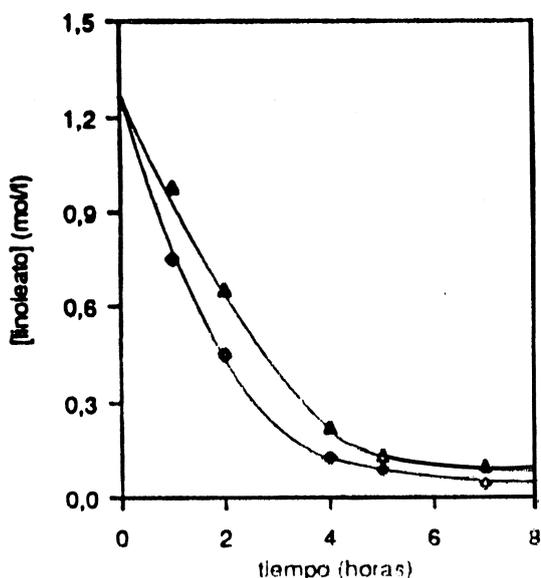


Figura 2b

Epoxidación de aceite de soja mediante oxígeno molecular. Curvas de desaparición de linoleato.

Temperatura = 110°C; (Insaturación) = 3'60 M

○ (AAMo) = 7'5 · 10⁻⁴ M

Δ (AAMo) = 2'5 · 10⁻⁴ M

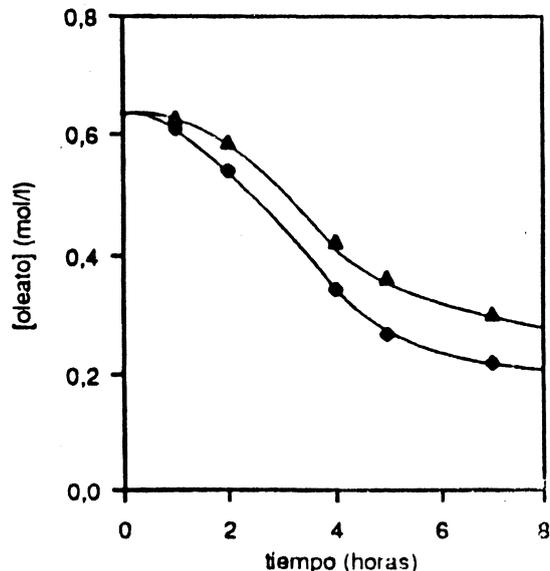


Figura 2c

Epoxidación de aceite de soja mediante oxígeno molecular. Curvas de desaparición de oleato.

Temperatura = 110°C; (Insaturación) = 3'60 M

○ (AAMo) = 7'5 · 10⁻⁴ M

Δ (AAMo) = 2'5 · 10⁻⁴ M

de acetyl-acetonato de molibdenilo 7'5 · 10⁻⁴ mol/l y 2'5 · 10⁻⁴ mol/l respectivamente, a una temperatura de 110°C y concentración inicial de insaturación 3'60 mol/l. Se observa que el aumento de la concentración de catalizador favorece la formación de epóxido para las primeras seis horas de reacción, así como la desaparición de linoleato y oleato del aceite.

Influencia de la concentración inicial de insaturación.

Las figuras "3a", "3b" y "3c" muestran las curvas de formación de epóxidos y desaparición de linoleato y de oleato, para dos reacciones llevadas a cabo con concentraciones iniciales de insaturación 3'60 mol/l y 2'40 mol/l respectivamente a 110°C y una concentración de acetyl-acetonato de molibdeno de 7'5 · 10⁻⁴ mol/l.

Se observa que el aumento de esta variable favorece tanto la velocidad de formación de epóxido como la desaparición de los dos ésteres grasos mayoritarios.

Cinética.

Para el estudio cinético del proceso de epoxidación de aceite de soja mediante oxígeno molecular se ha realizado un diseño 2³ factorial compuesto, con objeto de relacionar, mediante una ecuación polinómica de 2º grado, la velocidad inicial de formación de epóxido con la temperatura, la concentración de catalizador, y la concentración inicial de insaturación (9).

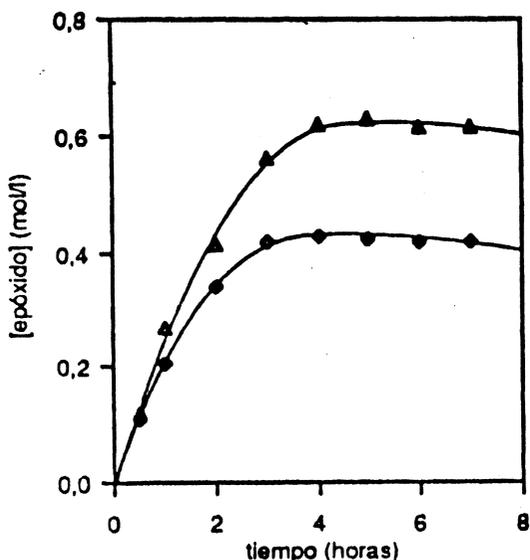


Figura 3a
Epoxidación de aceite de soja mediante oxígeno molecular. Curvas de formación de epóxido.
Temperatura = 110°C; (AAMo) = 7.5 · 10⁻⁴ M
Δ (Insaturación) = 3.60 M
○ (Insaturación) = 2.40 M

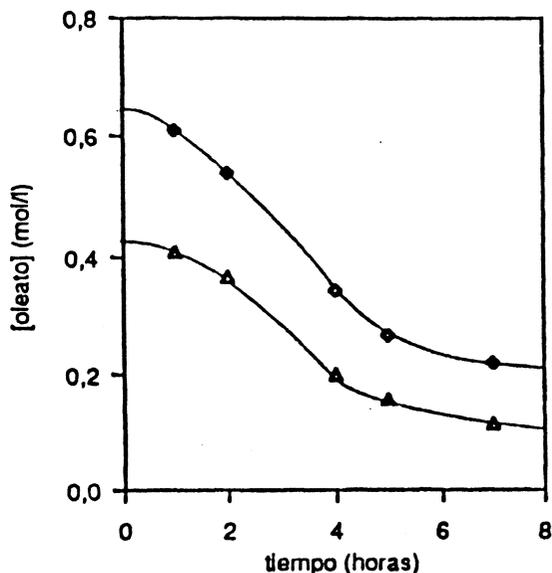


Figura 3c
Epoxidación de aceite de soja mediante oxígeno molecular. Curvas de desaparición de oleato.
Temperatura = 110°C; (AAMo) = 7.5 · 10⁻⁴ M
○ (Insaturación) = 3.60 M
Δ (Insaturación) = 2.40 M

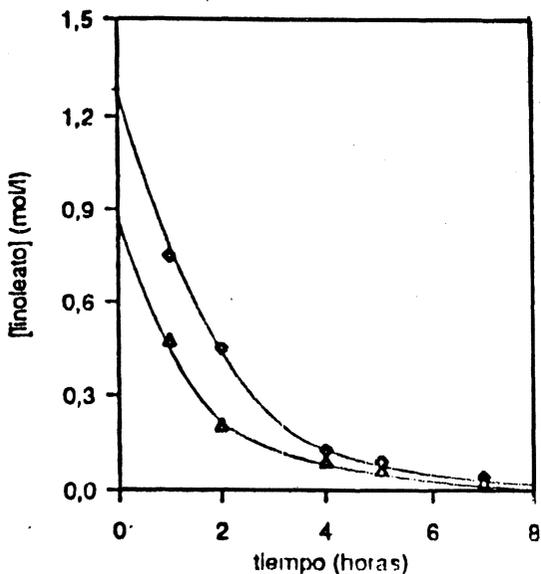


Figura 3b
Epoxidación de aceite de soja mediante oxígeno molecular. Curvas de desaparición de linoleato.
Temperatura = 110°C; (AAMo) = 7.5 · 10⁻⁴ M
○ (Insaturación) = 3.60 M
Δ (Insaturación) = 2.40 M

Se escogió un punto base para este diseño con los siguientes valores de las variables:

- Temperatura: 100°C.
- (AAMo): 5.0 · 10⁻⁴ mol/l.
- (Insaturación): 3.00 mol/l.

y como factores de escala:

- S₁ = 10°C.
- S₂ = 1.5 · 10⁻⁴ moles de catalizador por litro.
- S₃ = 0.60 moles de insaturación por litro.

El disolvente usado fue clorobenceno, inerte a la oxidación en las condiciones de trabajo, y el iniciador de la reacción azodiisobutironitrilo (ADBN). Los resultados obtenidos se encuentran en la tabla I.

Los datos experimentales se ajustaron por el método de mínimos cuadrados a una ecuación de tipo:

$$y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 \quad (1)$$

que en nuestro caso resultó ser igual a:

$$V_0 \text{ (mol/l}\cdot\text{h)} \cdot 10^2 = 20.7 + 2.85X_1 + 2.03X_2 + 1.11X_3 - 0.88X_1^2 - 0.86X_2^2 + 1.46X_3^2 + 2.16X_1X_2 + 0.84X_2X_3 \quad (2)$$

siendo V₀ la velocidad inicial de formación de epóxido y X₁, X₂, X₃ las coordenadas del diseño relacionadas con la temperatura, la concentración de catalizador y la insaturación respectivamente.

El análisis de la varianza realizado (Tabla II) nos indica que la ecuación (2), resulta ser significativa para un nivel de confianza del 95%, mientras que únicamente el coeficiente b₁₃ resulta no significativo y por ello se ha eliminado de la ecuación.

Tabla I
Epoxidación de aceite de soja mediante oxígeno molecular: Diseño factorial 2³ compuesto.

Coord. de diseño			Temperatura (°C)	(Catalizador) (mol/l) 10 ⁴	(Insaturación) (mol/l)	V _o (mol/l hora)
x ₁	x ₂	x ₃				
+	+	+	110	7,50	3,60	0,303
+	+	-	110	7,50	2,40	0,261
+	-	+	110	2,50	3,60	0,185
+	-	-	110	2,50	2,40	0,194
-	+	+	90	7,50	3,60	0,202
-	+	-	90	7,50	2,40	0,174
-	-	+	90	2,50	3,60	0,188
-	-	-	90	2,50	2,40	0,176
α	0	0	117	5,00	3,00	0,230
-α	0	0	83	5,00	3,00	0,119
0	α	0	100	9,20	3,00	0,199
0	-α	0	100	0,80	3,00	0,151
0	0	α	100	5,00	4,01	0,264
0	0	-α	100	5,00	1,99	0,217
0	0	0	100	5,00	3,00	0,198
0	0	0	100	5,00	3,00	0,207
0	0	0	100	5,00	3,00	0,216
0	0	0	100	5,00	3,00	0,201
0	0	0	100	5,00	3,00	0,206
0	0	0	100	5,00	3,00	0,219

Tabla II
Epoxidación de aceite de soja mediante oxígeno molecular: Análisis de la varianza. Diseño factorial 2³ compuesto.

Causa	SC (x10 ⁴)	grados de l.	SCM (x10 ⁴)	F _{exp}	F _{tab}	Signif.
Total	303,4	19	15,97	---	---	---
b ₁	111,1	1	111,1	163,9	6,61	Si
b ₂	56,5	1	56,5	83,3	6,61	Si
b ₃	16,9	1	16,9	24,9	6,61	Si
b ₁₁	11,0	1	11,0	16,2	6,61	Si
b ₂₂	10,6	1	10,6	15,6	6,61	Si
b ₃₃	30,7	1	30,7	45,3	6,61	Si
b ₁₂	37,4	1	37,4	55,2	6,61	Si
b ₁₃	0,06	1	0,06	0,09	6,61	No
b ₂₃	5,61	1	5,61	8,27	6,61	Si
Regresión	285,6	9	31,7	---	---	---
Residual	17,8	10	1,78	---	---	---
Error	3,39	5	0,678	---	---	---
Desajuste	14,41	5	2,88	4,25	5,05	No

La ecuación (2) reproduce satisfactoriamente los resultados experimentales.

En la figura 4 puede observarse que la distribución de residuos es aleatoria.

Al proponer un modelo teórico para la epoxidación de aceite de soja mediante oxígeno molecular hay que tener en cuenta que este tiende a atacar, en primer lugar, otros centros distintos del doble enlace. El punto de ataque principal es el átomo de carbono adyacente a la insaturación con formación de α -hidroperóxido.

Los hidroperóxidos así formados reaccionan subsiguientemente con los dobles enlaces, formando epóxido. Esto se verá fuertemente favorecido si se utiliza catalizadores típicos de epoxidación mediante hidroperóxidos (como, en nuestro caso, el acetilacetato de molibdenilo).

Cabe suponer que simultáneamente a estas reacciones principales, se producirán otras, que darán lugar a una mezcla de muchos productos de oxidación y, asimismo, son posibles reacciones posteriores que provoquen la apertura del anillo epoxi. Esto explicaría los rendimientos relativamente bajos obtenidos en este proceso.

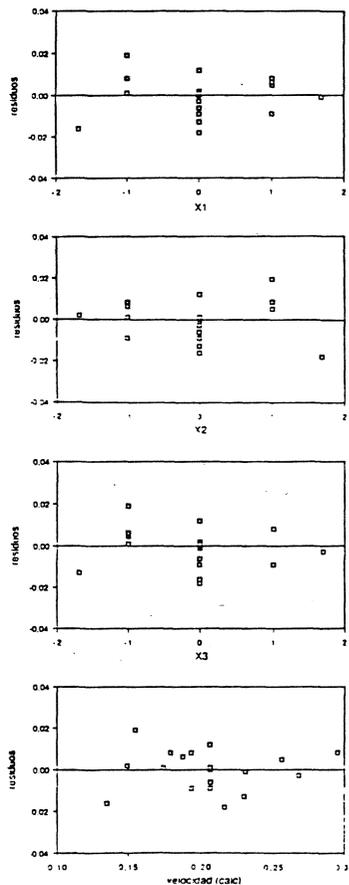
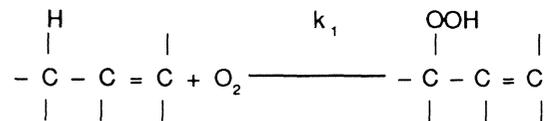


Figura 4

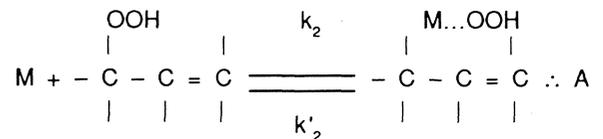
Epoxidación de aceite de soja mediante oxígeno molecular. Distribución de residuos.

Teniendo en cuenta lo anterior, se propuso el siguiente modelo cinético para explicar el proceso que estamos considerando:

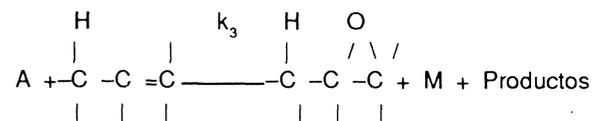
1.^a ETAPA: Oxidación del aceite para dar α -hidroperóxidos.



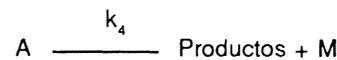
2.^a ETAPA: Formación de un complejo (al que llamamos A) entre el catalizador (M) y α -hidroperóxido.



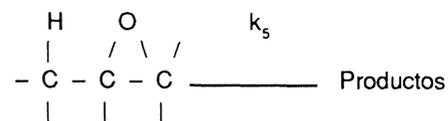
3.^a ETAPA: Formación de epóxido por reacción de A con el aceite.



4.^a ETAPA: Descomposición del complejo A



5.^a ETAPA: Reacción de apertura del anillo epoxi, dando otros productos.



A partir del modelo cinético propuesto, se obtuvieron las siguientes ecuaciones de velocidad:

1) Formación de epóxido:

$$\frac{d(E)}{dt} = k_3 (A) (I) - k_5 (E)$$

2) Formación de α -hidroperóxido:

$$\frac{d(R)}{dt} = k_1 (O) (I) - k_2 (M) (R) + k'_2 (A)$$

3) Desaparición de la olefina:

$$\frac{-d(I)}{dt} = k_1(O)(I) + k_3(A)(I)$$

siendo:

- (E) = concentración de epóxido.
 (R) = concentración de α -hidroperóxido.
 (O) = concentración de oxígeno.
 (I) = concentración de insaturación.
 (M) = concentración de catalizador.
 (A) = concentración de complejo A.
 (Mo) = concentración inicial de catalizador.

y donde:

$$(A) = \frac{k_2(Mo)(R)}{k_3(I) + k'_2 + k_4}$$

$$(M) = \frac{(Mo)(k_3(I) + k'_2 + k_4)}{k_3(I) + k_2(R) + k'_2 + k_4}$$

Para la resolución simultánea de estas ecuaciones diferenciales, se utilizó un programa de cálculo basado en el procedimiento numérico de Runge-Kutta de cuarto orden. De esta forma se simula la reacción llevada a cabo, estimándose el valor de los coeficientes cinéticos que mejor ajusten los datos teóricos calculados a los experimentales obtenidos.

Se realizó la simulación de experimentos llevados a cabo a 83°C, 90°C, 100°C, 110°C y 117°C respectivamente. En la Tabla III se recogen los valores estimados de las constantes cinéticas y energías de activación.

Algunos resultados y ajustes obtenidos se muestran en las figuras 5a, 5b, 6a y 6b en las que se representan los puntos experimentales, junto con las curvas teóricas predichas por el mecanismo propuesto.

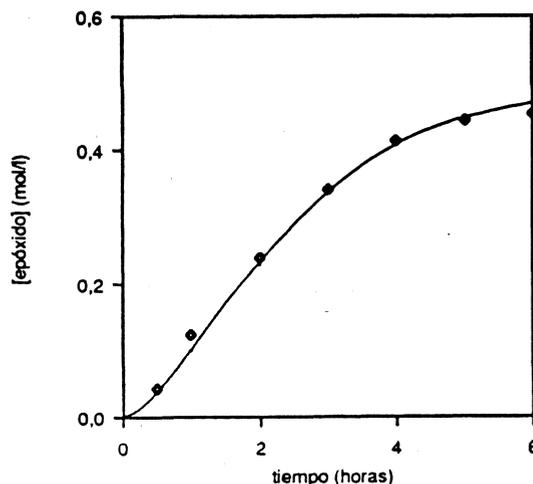


Figura 5a

Epoxidación de aceite de soja mediante oxígeno molecular. Ajuste cinético.

Temperatura = 100°C; (AAMo) = $0.8 \cdot 10^{-4}$ M; (Insaturación) = 3.00 M

◇ Datos experimentales — Curva teórica

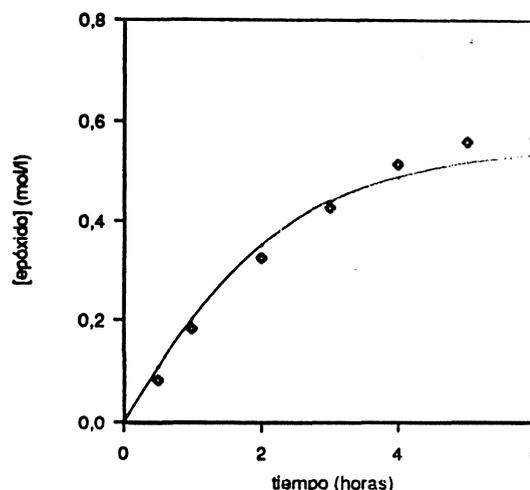


Figura 5b

Epoxidación de aceite de soja mediante oxígeno molecular. Ajuste cinético.

Temperatura = 100°C; (AAMo) = $9.2 \cdot 10^{-4}$ M; (Insaturación) = 3.00 M

◇ Datos experimentales — Curva teórica

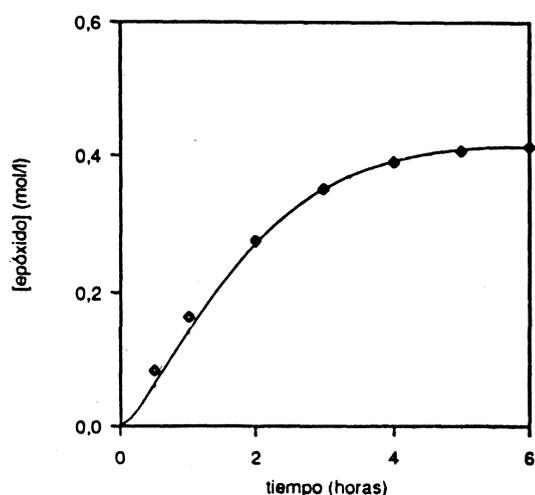


Figura 6a

Epoxidación de aceite de soja mediante oxígeno molecular. Ajuste cinético.

Temperatura = 100°C; (AAMo) = $2,5 \cdot 10^{-4}$ M;
(Insaturación) = 2'40 M

◇ Datos experimentales — Curva teórica

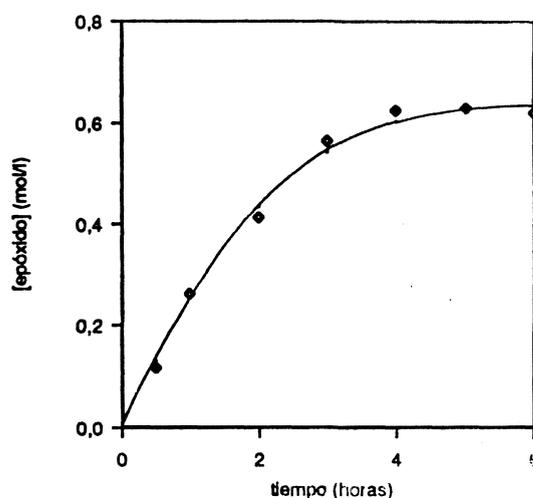


Figura 6b

Epoxidación de aceite de soja mediante oxígeno molecular. Ajuste cinético.

Temperatura = 110°C; (AAMo) = $7,5 \cdot 10^{-4}$ M;
(Insaturación) = 3'60 M

◇ Datos experimentales — Curva teórica

Tabla III

Epoxidación de aceite de soja mediante oxígeno molecular: Coeficientes cinéticos y energías de activación.

Coeficiente cinético	83 °C	90 °C	100 °C	110 °C	117 °C	E_a (KJ/mol)	Coef. Correl.
k_1 (l mol ⁻¹ sg ⁻¹)	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	15,3	0,975
k_2 (l mol ⁻¹ sg ⁻¹)	10	11	13	14	15	13,9	0,992
k_2' (sg ⁻¹)	1,5	1,7	2,0	2,5	2,9	22,3	0,996
k_3 (l mol ⁻¹ sg ⁻¹)	0,83	0,95	1,1	1,2	1,3	14,8	0,993
k_4 (sg ⁻¹)	$8,3 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	27,4	0,992
k_5 (sg ⁻¹)	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	12,6	0,996

BIBLIOGRAFIA

1. Chatge, N. D.; Mahajan, S. S. y Vaidya, S. V.- "Secondary plasticizers for poly (vinyl chloride) (PVC) -epoxidized esters".- Int. J. Polym. Mater. **10** (2) (1983) 121-130.
2. Lerke, G; Lerke, I. y Szymanski, W.- "Stabilization of gamma-irradiated poly (vinyl chloride) by epoxy compounds, I. Radiation yield of hydrogen chloride and changes of epoxy group concentration in gamma-irradiated PVC- Stabilizer mixtures".- J. Appl. Polym. Sci. **28** (2) (1983) 501-511.
3. Badran, B. N. y Yehia, A. A.- "The modification of epoxidized oils with amines. II. The modification of epoxidized linseed oil with aromatic amines".- Eur. Polym. J. **13** (2) (1977) 155-157.
4. Boccacio, G.- "Plasticizers derived from fatty materials. Use in the rubber and plastics industries".- Colloq. Lipochim. Ind. Son Avenir Cote Petrochim. (Actes), (1981) 52-60.
5. Scheuffegen, I. y Meffert, A.- "Epoxidized oils for cosmetics and pharmaceuticals".- Ger. Offen. (850131) P 14 pp; Pat. N.º 3326455. Appl.: DE 3326455 830722.
6. Costa, E.; Martínez, P. J. y Rus, E.- "Epoxidación de olefinas. Formación de 1,2-epoxiciclohexano. I. Influencia de las distintas variables".- An. Quím. **70** (1974) 540-544.
7. Costa, E.; Martínez, P. J.; Rus Martínez, E. y Monge, J. J.- "Epoxidación de trioleato de glicerilo. Optimización del proceso y estudio cinético".- An. Quím. **74** (1978) 808-814.
8. Dobinson, B.; Hofmann, W. y Stark, B. P.- "The determination of epoxide groups".- Pergamon Press (1972) 48
9. Box, G.E.P.; Hunter, W. G. y Hunter, J. S.- "Estadística para investigadores".- Ed. Reverté, Barcelona, 1988.

(Recibido: Mayo 1990).