

H I D R O G E N A C I O N

D E

A C E I T E S

FAC. DE CIENCIAS QUÍMICAS
UNIVERSIDAD DE CHILE
SALPSON

Ing. EDUARDO S. CASTRO MONTERO
Profesor de Tecnología de Grasas y Aceites
Universidad de Chile

2104

1983

Donación del autor.

BIBLIOTECA QUÍMICA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
REC. 10-6-83

P R E F A C I O

Esta obra ha sido escrita para usarse especialmente en programas de Tecnología de Grasas y Aceites y se han vertido en ella los conocimientos adquiridos en la hidrogenación experimental del autor y de los Memoristas que ha dirigido.

SANTIAGO, Enero de 1983.

I N D I C E

	Pág.
Antecedentes Históricos	1
Aceite	3
Hidrógeno	4
Catalizador	10
Catalizador de Níquel	13
Consideraciones cinéticas de la hidrogenación de níquel....	17
Valores extremos de la constante de velocidad de reacción..	29
Catalizador de Cobre	32
Catalizadores de metales del grupo del Platino	39
Otros tipos de catalizadores	41
Catálisis homogénea	42
Hidrogenación de aceite en la industria	45
 Bibliografía	

HIDROGENACION

ANTECEDENTES HISTORICOS

Históricamente el proceso se remonta a 1902 cuando Normann publicó que había logrado transformar un aceite líquido en producto sólido, por medio de la hidrogenación en presencia de un catalizador, dicho proceso fué protegido con patentes en Alemania e Inglaterra. Normann basó su proceso en trabajos realizados por Chevreul, Sabatier, Senderens y Varentrapp (1). Ya en 1906 se tienen las primeras instalaciones industriales en Inglaterra, a continuación en Alemania y posteriormente por Procter and Gamble en Estados Unidos, en América.

A su vez, se patentaron otros procedimientos y rápidamente las industrias de jabón y margarinas trataron de adquirir las licencias y al empezar la primera guerra mundial se estaba aplicando el proceso en varias empresas.

Actualmente la hidrogenación de aceite es un proceso que se aplica a escala mundial y que tiene una gran importancia económica para poder suplir la deficiencia de grasas animales ya sea para su utilización en alimentación e industrial.

Los procesos de hidrogenación han ido modificándose para poder satisfacer los requerimientos del consumo y así se tienen una serie de patentes y licencias cubriendo distintos aspectos de la reacción (Bulot) (1).

Además se presentan los siguientes factores que han incidido en el desarrollo de la hidrogenación.

- 1.- La producción mundial de aceites líquidos es mayor que el consumo y la oferta de grasas sólidas naturales está por debajo de la demanda.
- 2.- La hidrogenación aumenta la estabilidad de los aceites frente a la oxidación logrando un producto que llega al consumidor sin perder calidad. Hay que agregar a esto que el mercado de los aceites líquidos está dominado por el aceite de soya y de raps, que son menos estables debido al alto contenido de linolénico.
- 3.- La producción de margarina tipo soft que se mantienen refrigeradas, depende de una elección cuidadosa de la hidrogenación y de la transesterificación. Este tipo de margarina presenta un alto contenido de linoléico que puede llegar a constituir el 50 % de los ácidos grasos (Gray) (2).

Los componentes principales que participan en la reacción son los siguientes: aceite, hidrógeno y catalizador.

ACEITE

El aceite que se emplea en este proceso es el de más alta calidad y es sometido en las plantas a las mismas etapas de refinación que los aceites líquidos comestibles.

Cualquier alteración en el aceite conlleva a emplear más hidrógeno y/o catalizador, encareciendo el proceso. Para ello, el aceite debe estar libre de compuestos azufrados, clorados, fosforados (como lecitina), peróxidos, suspensiones coloidales de mucílagos o de proteínas, jabones y humedad, lo que se logra con el aceite desgomado, neutralizado y blanqueado.

A veces, es necesario emplear aceites desodorizados en el proceso para bajar el consumo de hidrógeno, debido a que el valor del peróxido se debe mantener bajo.

Feron (3) presenta los siguientes datos típicos sobre consumo de hidrógeno para distintos tipos de aceites, entendiendo que los valores presentados son valores medios.

T A B L AEjemplos de aceites comúnmente empleados en la hidrogenación

TIPO DE ACEITE	INDICE DE YODO ANTES DE LA HIDROGENACION	INDICE DE YODO DESPUES DE LA HIDROGENACION	PTO. DE FUSION °C	m ³ DE HIDROGENO POR TONELADA DE ACEITE
MANI	85	68	35	15
RAPS	100	72	35	25
ALGODON	105	68	35	33
PALMA	55	43	44	11
COCO	9	0,5	35	8
PALMITO	17	7	35	9
BALLENA	120	65	35	48
		43	44	60
PESCADO	160	70	35	79
	(140-190)	47	44	100

HIDROGENO

Las propiedades más importantes para el hidrógeno son las siguientes: pureza, ausencia de venenos para el catalizador (por ej. H₂S, CO). Y además debido a las condiciones del proceso especialmente en el comienzo, una provisión adecuada para cubrir sus necesidades, que tenga un precio conveniente y que la forma de obtenerlo sea la más segura posible.

El hidrógeno se obtiene preferentemente por: electrólisis, reforming de hidrocarburos con vapor de agua y reducción del hierro por agua.

Analicemos cada uno de ellos:

1.- Electrólisis: Se efectúa en soluciones de hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, puede ser baja presión o alta presión, en este último caso las unidades son compactas.

Los insumos más importantes son la energía eléctrica y el agua que debe ser destilada. Este proceso es el que se aplica en la mayor parte de la industria aceitera chilena.

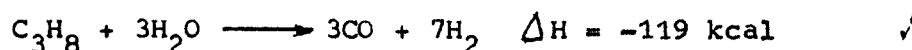
El gas obtenido por este medio se recoge en un gasómetro, que alimenta a un compresor y se almacena en bombonas, que son estanques cilíndricos de alta presión, generalmente a 400 psig.

La impureza más importante del gas es el oxígeno, (0 a 0,15 %) y trazas de anhídrido carbónico y de nitrógeno: estos últimos provienen del aire disuelto en el agua.

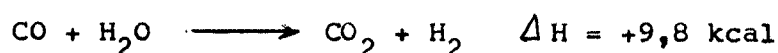
Las instalaciones electrolíticas pueden ser totalmente automáticas reduciendo los costos de mano de obra y además la instalación permite variaciones de régimen en forma prácticamente instantáneas y el factor limitante del empleo de éste método es el costo del KW.

2.- Reforming de hidrocarburos con vapor de agua: En Chile lo está aplicando la empresa EGASA y cada vez se emplea más en el mundo debido a que el costo del hidrógeno producido es más bajo. Las reacciones serían las siguientes:

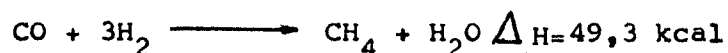
a) Reforming



b) Conversión



c) Purificación por metanización del CO residual



El diagrama de flujo del proceso se presenta en la Fig. 1

El propano pasa por un desulfurizador (2), que está basado en adsorción sobre carbón, a continuación por el horno de reforming calentado por el mismo gas o por otro combustible. El gas desulfurizado entra al convertidor (4-6) donde se produce la segunda reacción y para eliminar el CO_2 se pasa por absorbedores con amina (5-7). El gas resultante entra a la unidad de metanización que permite eliminar los últimos restos de monóxido de carbono, y el gas se comprime y se almacena en los estanques a presión.

Una composición típica del hidrógeno obtenido es la siguiente:

- CO_2 0,001 %
- CO 0,001 %

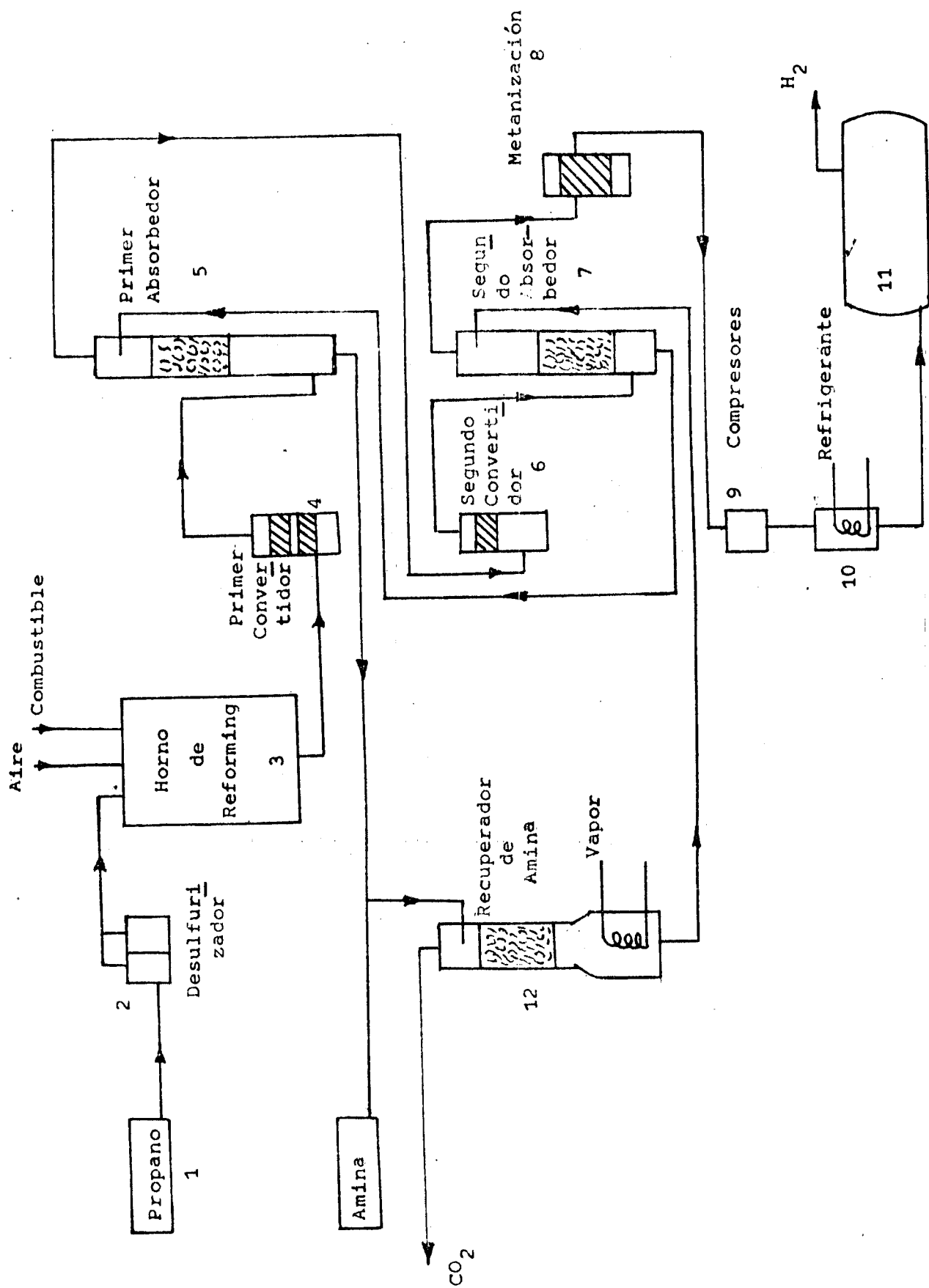
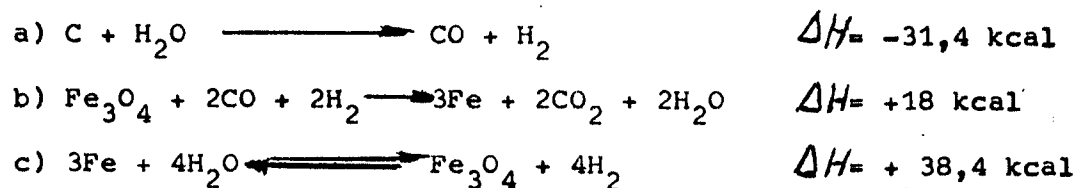


Fig. 1 Producción de Hidrógeno
Esquema de una instalación de reforming de hidrocarburos

- O₂ 0,005 %
- CH₄ 0,018 %
- N₂ 0,007 %
- H₂ 99,968 %

3.- Reducción del fierro por agua: Este proceso no se emplea en Chile y es poco empleado en la industria a escala mundial.

Las etapas son las siguientes:



En la Fig. 2 se presenta el diagrama de flujo en que: en 1 se genera el gas de agua; en 2 se purifica y se almacena en el gasómetro 3. El generador de hidrógeno 4 es alimentado alternadamente por gas de agua o vapor. Se purifica el hidrógeno pasándolo sobre caliza donde se eliminan las trazas de CO y H₂S y se almacena en el gasómetro para su posterior compresión y almacenamiento a alta presión.

La composición típica del hidrógeno obtenido es la siguiente:

- CO₂ 0,5-1,0 %
- CO 0,2-0,5 %
- O₂ 0,0-0,1 %
- N₂ 0,3-1,0 %
- H₂S 0,05-0,15 %
- S orgánico 0,23-1,15 %
- H₂ 98-99 %

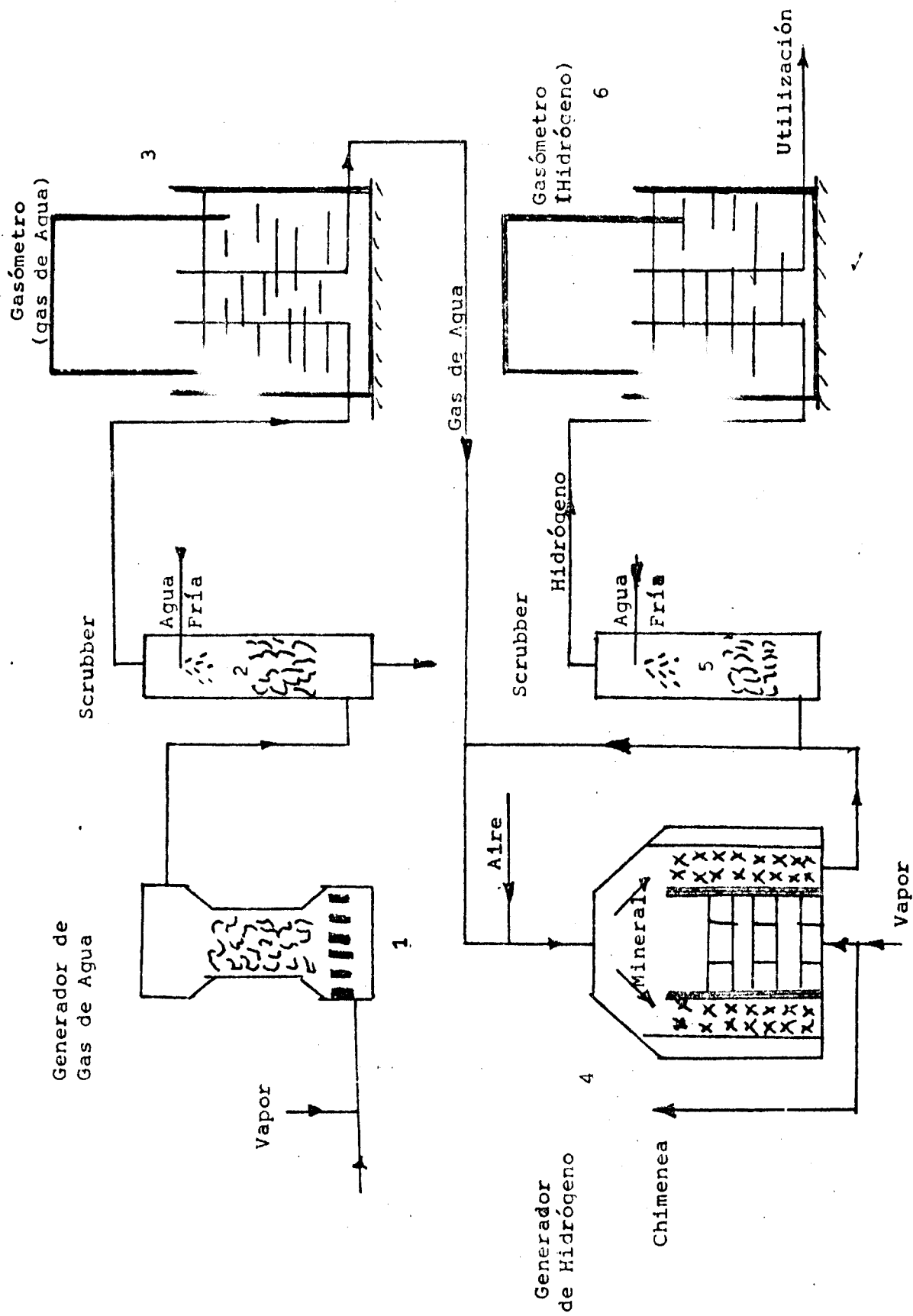


Fig. 2 Producción de Hidrógeno
Esquema de una instalación de reducción de hierro por agua

o sea, que este producto necesita una purificación posterior. Feron presenta el costo del hidrógeno obtenido por los procedimientos descritos en el año 1968 (expresado en francos) en el electrolítico cuesta 482 francos los 1000 m³ de H₂, en el reforming catalítico de hidrocarburos cuesta 286 y en la reducción de fierro con gas de agua 531 francos los 1000 m³ de gas.

Fuera de estos procedimientos, se pueden emplear hidrógeno que queda como subproducto de otros procesos.

CATALIZADOR

El catalizador es una sustancia, que altera la velocidad de reacción sin que produzca efectos en la energía y sin ser consumida en el transcurso de ella.

El catalizador no inicia la reacción sino que sólo la acelera y además actúa en pequeñas cantidades en la transformación de grandes masas de material.

Se emplean diferentes tipos de catalizadores y de acuerdo al procedimiento empleado se tiene catálisis heterogénea y homogénea. La catálisis heterogénea es la más empleada en la industria, se caracteriza porque los reactantes y el catalizador existen en diferentes estados físicos. En este caso el catalizador, que es un sólido, se mantiene suspendido en el aceite por medio de la agita-

ción de la mezcla y se debe recordar que la reacción se produce en la superficie del catalizador y que los fenómenos de superficie son de importancia capital.

Así, Johnson (4) clasificó a los metales que tienen propiedades catalíticas de acuerdo a la orientación y empleo de los orbitales "d" que se presentan sobre la superficie metálica, en los siguientes grupos:

Grupo I Mo, W

Grupo II Rh, Ir, Ru, Os, Ti, Re

Grupo III Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au

Grupo IV Zn, Ga, Cd, In, Ge, Sn, Pb

Los del Grupo III forman complejos en la superficie del metal entre la olefina y el metal empleando electrones en los orbitales "d" parcialmente ocupan dos para formar enlaces tipo σ .

Los del Grupo II actúan, según se postula a través de electrones migratorios para formar un enlace electrónico deslocalizado. Hay una mayor facilidad de formación de enlace entre la olefina y el metal del Grupo III que los del Grupo II, lo que se corrobora con la mayor isomerización e intercambio que se logra en los procesos de hidrogenación con los del Grupo III.

Se conocen muchos complejos que catalizan la hidrogenación de las grasas insaturadas; pero, la gran mayoría pertenece al Grupo III.

En catálisis heterogénea sucede que aquellos factores que disminuyen la concentración de hidrógeno cerca de la superficie del catalizador aumentan la selectividad, medida como la hidrogenación preferencial del ácido linoléico sobre el oleico. Además aumenta la isomerización específica, medida como el número de dobles enlaces transformados por cada doble enlace eliminado, a medida que disminuye la concentración de hidrógeno cerca de la superficie del catalizador.

Gray y Russell (2) afirman que se eleva la selectividad de los ácidos poliinsaturados debido a que están más fuertemente ligados a la superficie del catalizador que los monoenoicos.

Además, Coenen (5) postula que ambos tipos de ácidos que se acercán a la superficie del catalizador estarían ligados por un doble enlace.

Una concentración alta de hidrógeno disuelto indica per se un alto recubrimiento del catalizador con hidrógeno adsorbido y se supone que el resultado de este alto recubrimiento es una hidrogenación rápida de los dobles enlaces adsorbidos y por lo tanto una selectividad baja. A la inversa, al tener una baja concentración de hidrógeno disuelto, el linoleato adsorbido puede romper un hidrógeno atómico de su grupo metilénico, que puede estar ligado a la superficie del catalizador por tres átomos de carbono. Se propone que esto permite la ligazón del segundo doble enlace a la superficie del catalizador y au-

menta la fuerza de ligazón del linoleato sobre el oleato con lo que aumenta la selectividad de la reacción en estas condiciones.

Catalizadores de Níquel

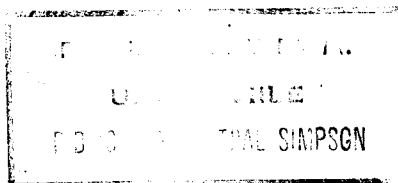
Se emplea níquel metálico en estado coloidal generalmente precipitado sobre un soporte y con promotores.

En general, se emplea como soporte la tierra de diatomeas y como promotor el óxido de aluminio, debido a la naturaleza pirofórica que presenta el catalizador va en grasa saturada para protegerlo.

Los catalizadores de níquel en general se preparan por los métodos de reducción en seco y reducción en húmedo.

Reducción en seco: Los catalizadores de este tipo se preparan precipitando hidróxido o carbonato de níquel en tierra de diatomeas u otro soporte inerte. Se seca el producto, se muele y se reduce a alta temperatura en una corriente de hidrógeno y una vez reducido se le agrega grasa saturada.

Reducción húmeda: Una sal de níquel que sea fácilmente descompuesta por el calor es la base del sistema y como la descomposición por calor, donde se reduce a níquel metálico, se hace en aceite saturado, de ahí el nombre que tiene el proceso.



La sal más empleada es el formiato de níquel que se descompone en forma rápida a 375°F.

Los catalizadores de níquel son envenenados por una serie de compuestos en que los compuestos de azufre juegan un papel importante; también lo envenena el monóxido de carbono que generalmente es impureza del hidrógeno.

Los jabones de sodio y de otros metales alcalinos; proteínas y lecitina entre otros también envenenan al catalizador de níquel.

Albright y otros (6) estudiaron el reemplazo de catalizador de níquel en hidrogenación de aceite de algodón, llegando a reutilizarlo cinco veces en las siguientes condiciones: temperaturas 130-169°C, presión de hidrógeno 45 psig y 1100 rpm de velocidad de agitación.

De acuerdo a los datos obtenidos concluyeron que el reemplazo del catalizador disminuye la selectividad del linoleato y esto se produce especialmente a baja temperatura. La actividad del catalizador va disminuyendo a medida que se reemplaza y sugieren que esta pérdida de actividad conlleva una mayor concentración de hidrógeno en la superficie del catalizador, lo que produce una selectividad menor. También se tienen datos de hidrogenación de aceite de algodón con 0,1 % de catalizador de níquel (mezcla de nuevo y usado), 180°C y presión de hidrógeno de 5-10 psi (Screenivasan)(7) en que

se descubrió que el linoleato fué hidrogenado en presencia de oleato durante la primera etapa del proceso y además se produjo una rápida formación de isómeros trans. Se postula que la selectividad y formación de isómeros trans se debe a la formación de dienos conjugados a partir del linoleato en las postrimerías del proceso.

Los catalizadores industriales son metales en estado oxidado dispersos sobre soportes del tipo arcilla, kieselgur, o Alumina -silicatos y que se reducen in situ. El catalizador típico de la hidrogenación de aceite es níquel reducido y disperso en grasa saturada en ausencia de aire; la grasa ayuda a mantenerlo estable y el soporte juega un papel esencial en determinar la actividad específica del catalizador.

Koritala y Dutton (8) prepararon varios catalizadores por reducción de las sales de níquel en soluciones acuosas o alcohólicas con hidruros de boro de metales alcalinos lo que produce metal finamente dividido con actividad catalítica para las reacciones de hidrogenación del Grupo linoléico en aceite de soya y las sales de níquel, cobalto, paladio y platino fueron selectivas para la hidrogenación de aceite de soya.

Las sales de fierro y plata no fueron activos a 200°C y 1 atmósfera de presión. Al agregar paladio, cromo, cobre o platino en cantidades de hasta 2 % al níquel, éste mejoraba su actividad catalítica.

Stefanovic y Albright (9) trataron al catalizador con ácido sulfídrico y alumina granulada los que no tuvieron efecto en la selectividad.

Al pretratar el catalizador por medio de un secado al aire lograron aumentar la selectividad con respecto al catalizador no tratado, al emplearlo en hidrogenaciones a 170°C.

Trabajos de investigadores rusos y húngaros demuestran que el catalizador cobre-níquel es altamente selectivo y que en la etapa inicial de la hidrogenación de aceite de maravilla, raps y soya se produce una conversión selectiva de linoleico a oleico con una formación intensiva de isómeros trans enseguida pasa a una hidrogenación no selectiva con alta conversión a esteárico.

En la hidrogenación conjugada los rusos han sido los pioneros. Los alcoholes que son deshidrogenados a carbonilos que son los dadores del hidrógeno y el hidrógeno pasa a los dobles enlaces sin entrar a la fase gaseosa.

BASU y Chakrabarty (10) encontraron que los alcoholes secundarios, actuando como donadores de hidrógeno, disminuían la selectividad con respecto a los primarios. Esto sucedió al realizar hidrogenación conjugadas de aceite de maní y soya con catalizador de níquel de alcohol primario y secundario. También, indican que la selectividad depende de la insaturación inicial de los aceites al emplear alcohol secundario. Posteriores investigaciones en aceite de tung confirmaron lo predicho. Además los investigadores japoneses corroboraron estas conclusiones con hidrogenaciones conjugadas en ésteres metílicos.

CONSIDERACIONES CINÉTICAS DE LA HIDROGENACION DE ACEITE CON CATALI-
ZADOR DE NIQUEL.

El estudio se efectúa normalmente determinando la insaturación residual del aceite en función del tiempo; a través de medidas del índice de yodo de las muestras tomadas a lo largo de la reacción.

Si estos datos se llevan a un gráfico de logaritmo del índice de yodo contra el tiempo se obtiene una curva del tipo siguiente:

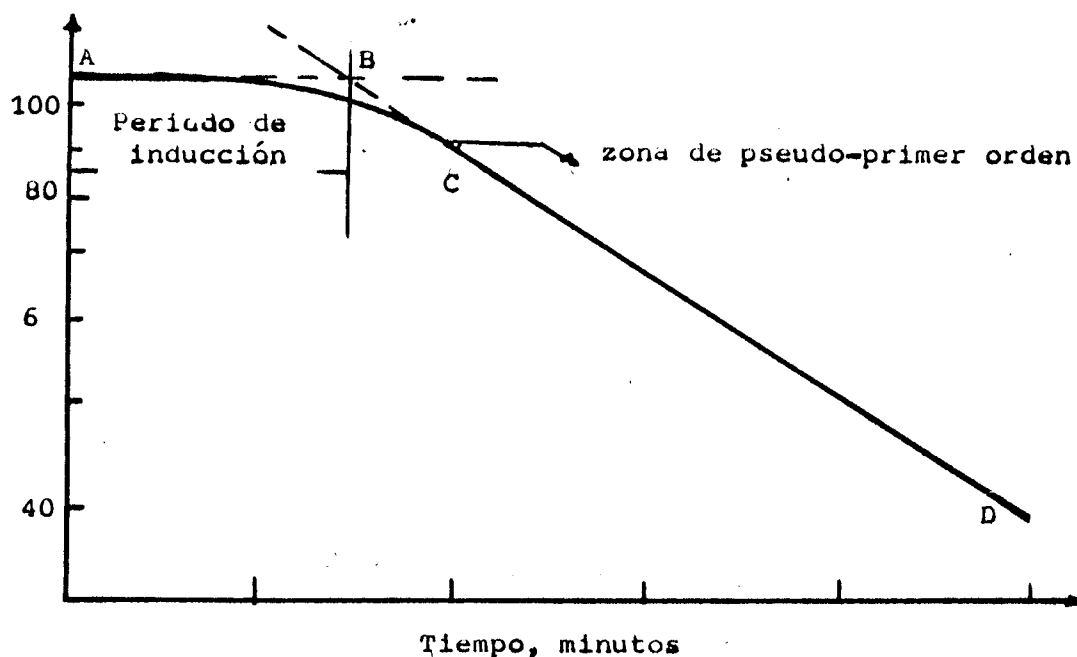


Fig. 3 Trayectoria del proceso de hidrogenación según Wisniak-Albright (11).

Esto estaría indicando que la reacción es de pseudo-primer orden, esto es: $-\frac{d(IY)}{d\theta} = K'(IY)$ siendo K' la constante de reacción

de primer orden.

El período AC es llamado período de inducción de la reacción por Wisniak y Albright (11).

Ossa-Olivares (12) encontraron que la reacción era de pséudo orden cero y en coordenadas aritméticas la trayectoria es la siguiente:

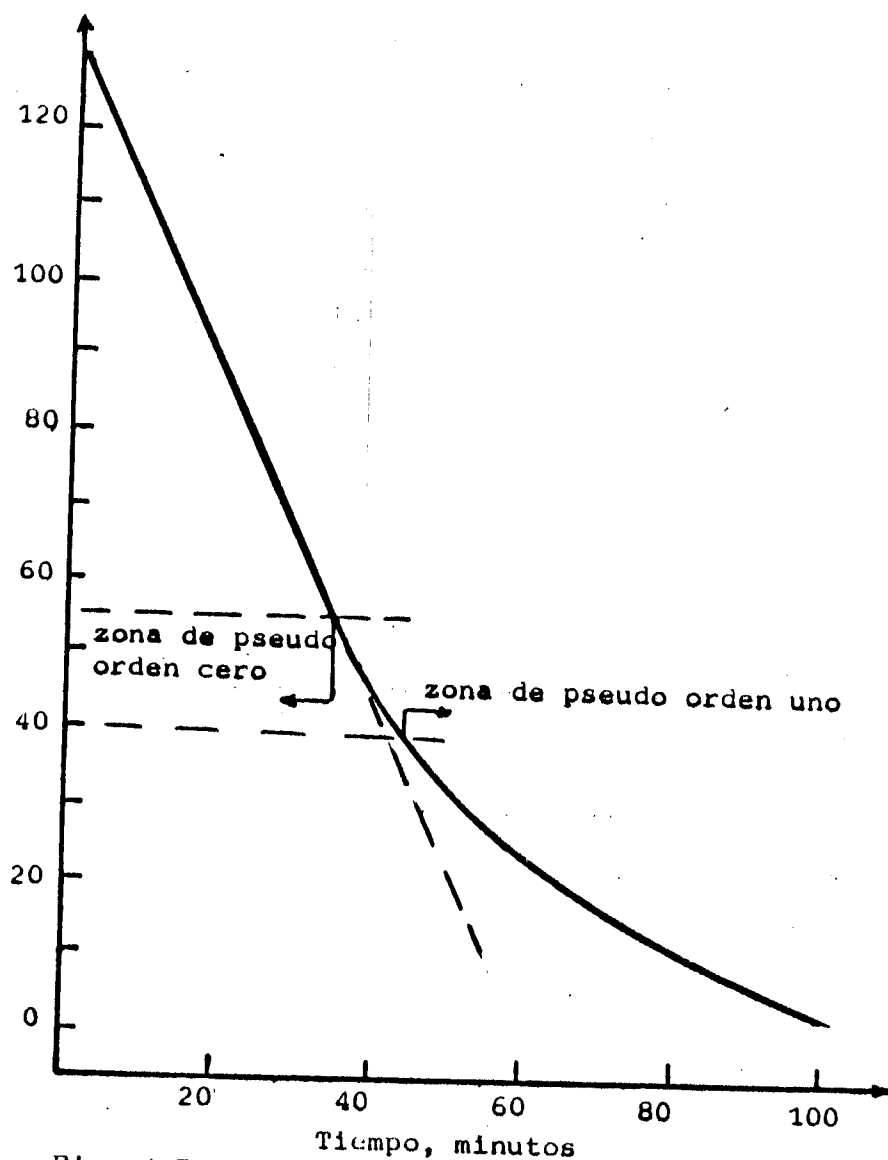


Fig. 4 Trayectoria del proceso diagrama de coordenadas lineales.

En vista de esto se volvieron a analizar los valores de Eldib Albright (13) y Wisniak Albright (11) y Wisniak-Stefanovic (14) y se encontró que la representación en este tipo de coordenadas representaba mejor los valores que el gráfico semi-logarítmico.

Para aclarar el mecanismo se analizarán las siguientes variables:
Presión: Un aumento en la presión no influye en forma categórica en la eliminación de la etapa controlada por los mecanismos de la transferencia de masa. Al observar el gráfico K vs P se observa que la constante no aumenta a medida que varía la presión tendiendo a un valor límite.

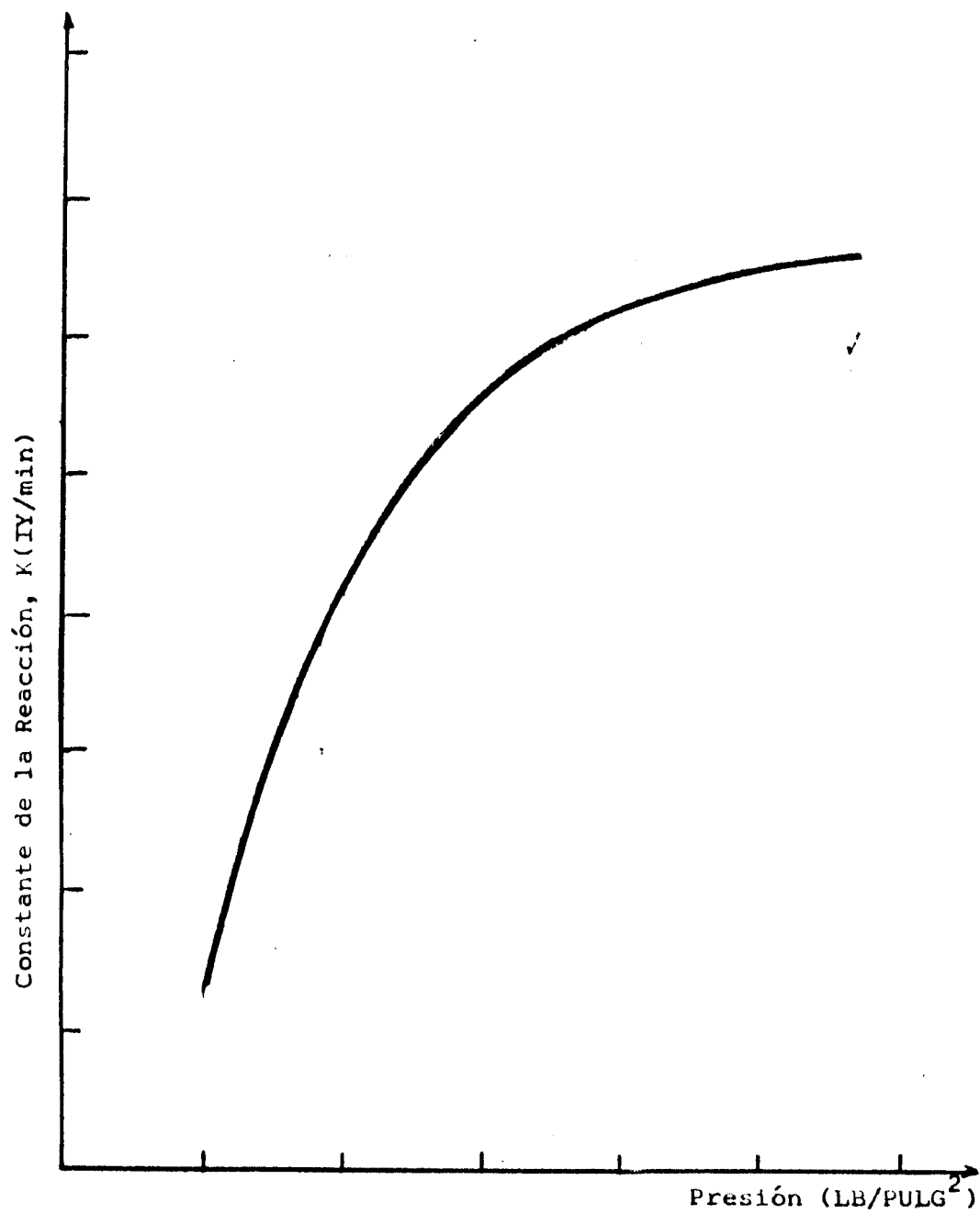


Fig. 5 Efecto de la presión sobre la constante de orden de la primera etapa de la reacción.

Agitación: Un aumento en la agitación implica un aumento en la velo cidad de reacción hasta un punto en que para aumentos en la agitación no se producen aumentos en la velocidad de reacción.

La constante de velocidad de reacción tiende asintóticamente a un valor máximo. ✓

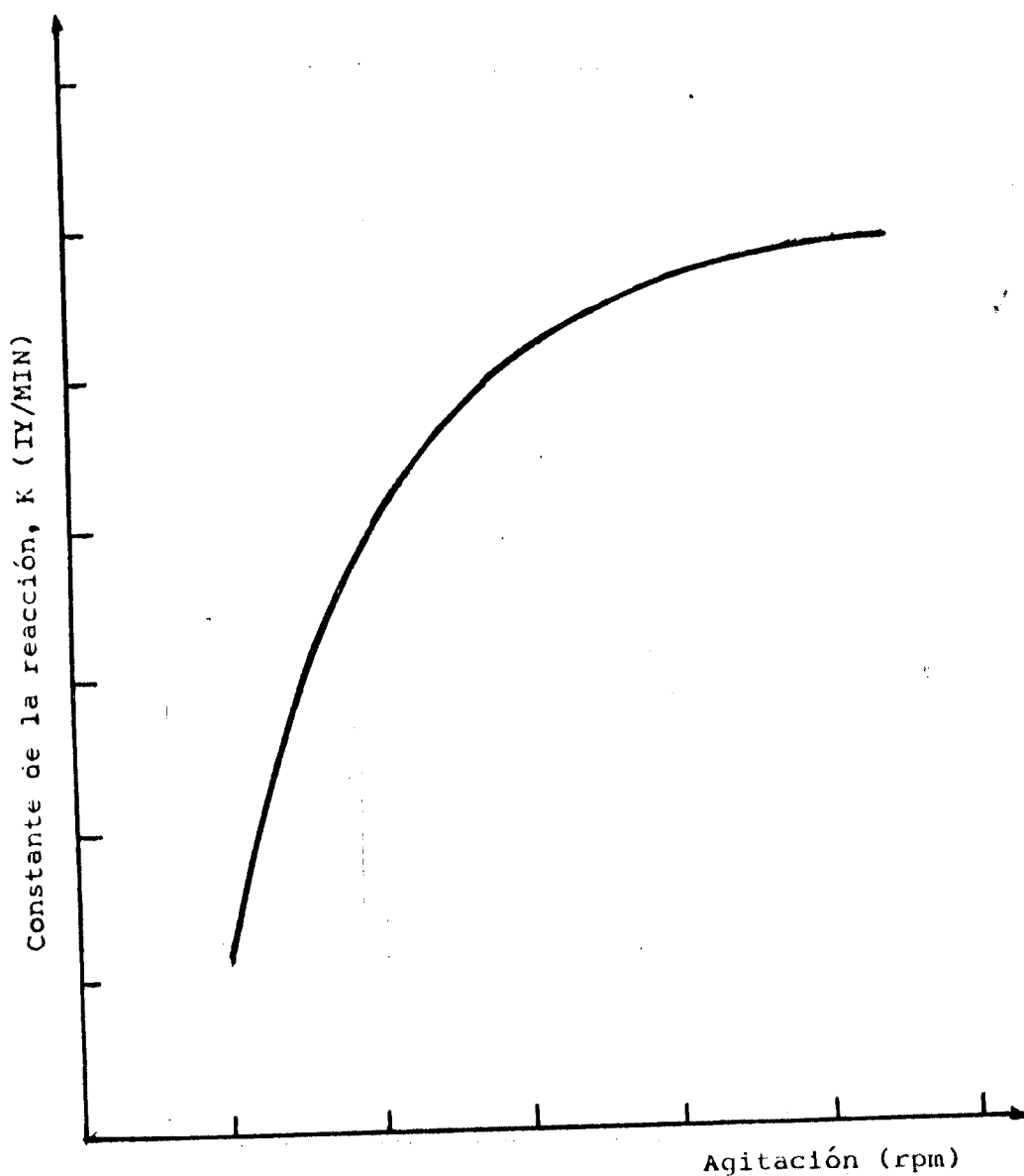


Fig.6 Efecto de la agitación sobre la constante de orden cero de la primera etapa de la reacción.

Temperatura: La velocidad de transferencia de masa y la velocidad de reacción química son función de la temperatura.

La relación entre la constante de velocidad de reacción y la temperatura es lineal.

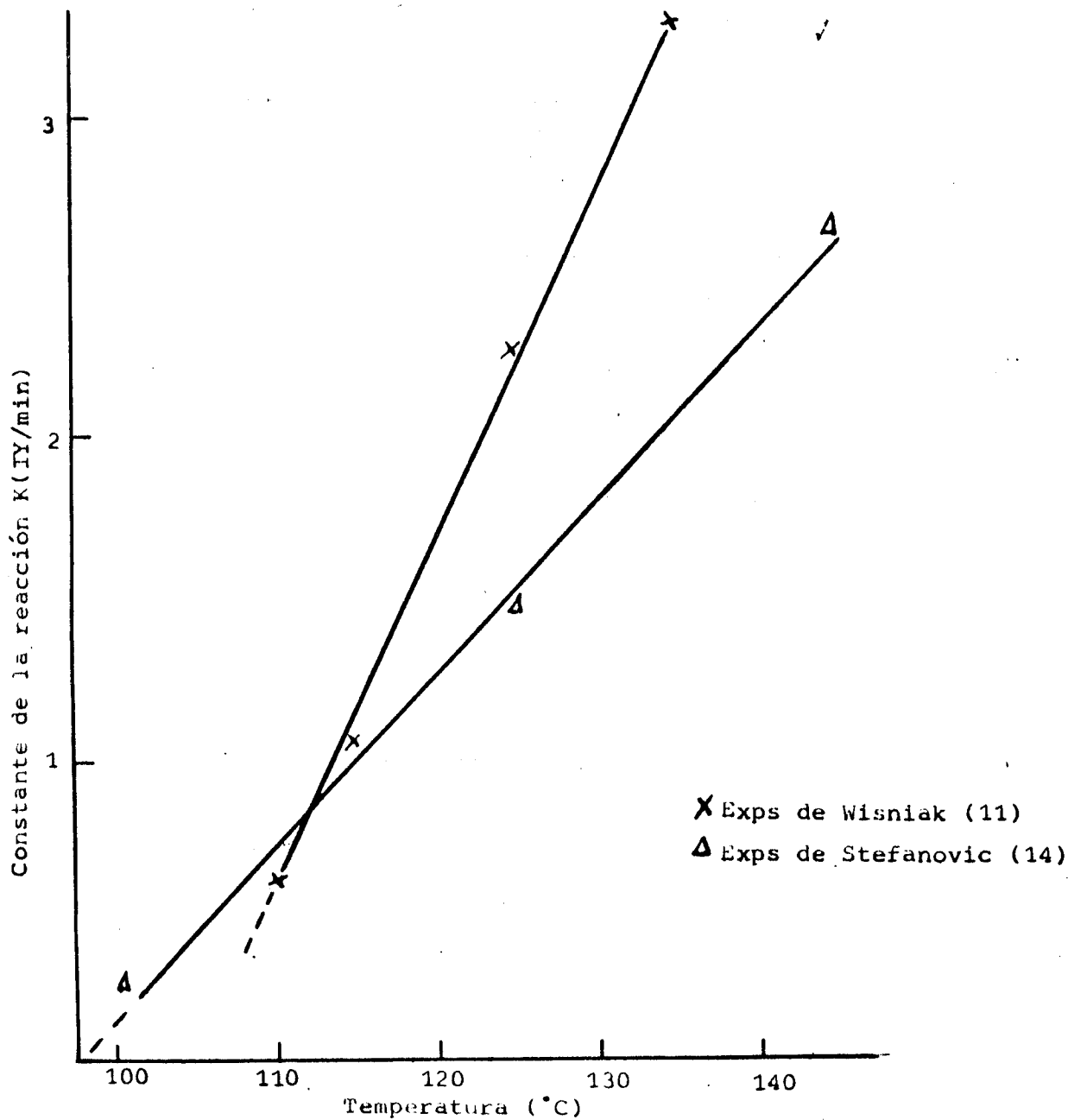


Fig. 7 Efecto de la temperatura sobre la constante de la primera etapa de la reacción.

De los parámetros analizados se puede ver la importancia que adquieren los mecanismos de transferencia de masa en la reacción de hidrogenación de aceites y se puede indicar la posible trayectoria del proceso de hidrogenación.

Esta transcurre en dos etapas, la primera corresponde a una reacción de orden cero, gobernada por los mecanismos de transferencia de masa, seguida por un segundo período de reacción en que predomina la resistencia debido a la reacción química misma. Entre ambos hay un período de transición en que ambos mecanismos son importantes.

Esta zona de transición se ubica para el aceite de maravilla en la zona en que el oleico alcanza el valor máximo. Al analizar la variación en el contenido de ácidos grasos a través de la reacción se observa que el linoleico se hidrogena preferentemente a oleico y en la segunda etapa de la reacción, que se comporta como una reacción de pseudo-primer orden el ácido esteárico se forma preferencialmente a partir del oleico y se concluye que el ácido linoléico se hidrogena según una reacción de orden cero hasta que el ácido oleico alcanza su valor máximo y que las resistencias a las transferencias de masa son las que controlan la reacción.

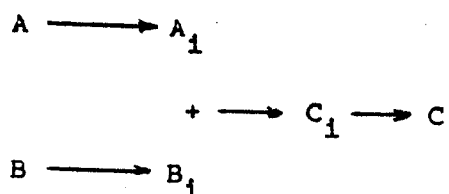
Ossa-Olivares (12) proponen el siguiente mecanismo cinético para la primera etapa de la reacción.

Esta etapa está controlada por los mecanismos de transporte de masa fundamentalmente por los procesos de difusión y que son cuatro los procesos de transporte de masa.

- 1.- Transporte del hidrógeno gaseoso al seno del líquido.
- 2.- Transporte del hidrógeno desde el seno del líquido a la superficie del catalizador.
- 3.- Transporte de las moléculas de triglicéridos insaturados desde el seno del líquido a la superficie del catalizador.
- 4.- Transporte de las moléculas de triglicéridos hidrogenados desde el catalizador hasta el seno del líquido.

El paso más lento será el que controle el proceso de hidrogenación.

La secuencia de difusión de reactantes, procesos de superficie y difusión de productos, puede ser escrita:



donde:

- A : concentración de hidrógeno en el seno del líquido.
 B : concentración de insaturados en el seno del líquido.
 C : concentración de saturados en el seno del líquido.

A_1 , B_1 y C_1 denotan las concentraciones de los respectivos compuestos en la interfase sólido-líquido.

Ya que los procesos de superficie no ejercen control sobre la velocidad, se encuentran en equilibrio; por lo tanto:

$$K_s = \frac{C_{Ci}}{P_{Ai} C_{Bi}} \quad (1)$$

siendo:

K_s : constante de equilibrio para la reacción de superficie.

C_{Ci} : concentración de insaturados en la superficie.

P_{Ai} : presión parcial del hidrógeno en la superficie.

C_{Bi} : concentración de insaturados en la superficie.

De (1) se obtiene:

$$C_{Ci} = K_s P_{Ai} C_{Bi} \quad (11)$$

La velocidad de reacción está controlada por los pasos de difusión y puede ser escrita para cada componente:

$$r = k_A (p_g - p_i)_A \quad \delta \quad P_{Ai} = p_{Ag} - \frac{r}{k_A}$$

$$r = k_b (C_g - C_i)_B \quad \delta \quad C_{Bi} = C_{Bg} - \frac{r}{k_B}$$

$$r = k_C (C_i - C_g)_C \quad \delta \quad C_{Ci} = C_{Cg} + \frac{r}{k_C}$$

siendo r la velocidad de reacción y k_A , k_B , k_C las constantes de difusión

sion de los respectivos productos.

El índice g denota las concentraciones en el seno del líquido.

Reemplazando estos valores en (ii):

$$C_{Cg} + \frac{k}{k_C} = K_S \left(P_{Ag} - \frac{r}{k_A} \right) \left(C_{Bg} - \frac{r}{k_B} \right) \quad (iii)$$

de aquí:

$$K_S C_{Cg} + r = \frac{K_S \cdot k_C}{k_A \cdot k_B} (k_A P_{Ag} - r) (k_B C_{Bg} - r)$$

Llamando

$$K = \frac{K_S \cdot k_C}{k_A \cdot k_B}$$

y reemplazando

$$Kr^2 - r(1 + K \cdot k_A P_{Ag} + k_B C_{Bg}) + (k_A k_B K P_{Ag} C_{Bg} - k_C C_{Cg}) = 0$$

$$r^2 - \left(\frac{1}{K} + k_A P_{Ag} + k_B C_{Bg} \right) r + (k_A k_B K P_{Ag} C_{Bg} - \frac{k_C}{K} C_{Cg}) = 0$$

Los valores $1/k$ y $k_C/K C_{Cg}$ pueden desprejarse ya que K es un valor bastante grande, k_C es pequeño y C_{Cg} es menor que las demás con centraciones en la primera etapa de la reacción.

Luego

$$r^2 - (k_A P_{Ag} + k_B C_{Bg}) r + k_A k_B K P_{Ag} C_{Bg} = 0$$

de donde

$$r = k_B C_{Bg} \quad (iv)$$

$$r = k_A P_{Ag} = \text{Constante} \quad (v)$$

Considerando sólo el paso de hidrógeno gaseoso al seno líquido, la velocidad de reacción sería, aplicando la teoría de la doble capa:

$$r = k_o (p_A - p_{Ag}) = \text{Constante} \quad (\text{vi})$$

con

$$\frac{1}{k_o} = \frac{1}{k_g} + \frac{H}{k_L}$$

siendo:

k_o : Coeficiente de difusión global

k_g : Coeficiente de difusión del hidrógeno en el seno del gas

k_L : Coeficiente de difusión del hidrógeno en el seno del líquido

H : Constante de la Ley de Henry

p_A : Presión de hidrógeno en el seno gaseoso

p_{Ag} : Presión del hidrógeno en el seno del líquido

De las ecuaciones (v) y (vi) puede deducirse que la difusión del hidrógeno es el paso que controla en la primera etapa de la reacción de hidrogenación de aceites.

VALORES EXTREMOS DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD DE REACCION

En experiencias realizadas por Wisniak y Stefanovic (14) con aceite de soya y maravilla empleando un reactor batch de 1 galón de capacidad con recirculación de gas, con catalizador de níquel (tipo Rufert) se encontró que la reacción era de pseudo-primer orden con un tiempo de inducción y establecieron que la constante de velocidad de reacción tenía un máximo con respecto al nivel de aceite (medido a través de la masa) para cada conjunto de variables del proceso usado.

Al emplear la masa de aceite como variable, se está considerando la posición relativa del agitador con respecto al nivel de aceite, que es variable de acuerdo a la masa.

Por otro lado, Ossa-Olivares (12) demostraron que la reacción era de orden cero y la transferencia de masa era la resistencia de mayor valor frente a la resistencia de la reacción química y las experiencias las realizó en un reactor Parr con aceite de maravilla, catalizador de níquel (tipo Rufert).

Castro (15) hidrogenó aceite de maravilla en reactor batch agitado con recirculación de gas, con catalizador de níquel y encontró que la reacción era de orden cero hasta que el oleico alcanza el má

ximo valor, aquí cambia de orden y vuelve a ser de pseudo orden cero. Además la constante de velocidad de relación no presenta valores extremos, y es función de las variables de operación según la siguiente relación:

$$K = -21,50 + 0,0067(A) + 5,5(B) + 0,44(T) - 0,0027(M) + 8,68(D)$$

en que:

K : Constante de velocidad de reacción (IY/min)

A : Velocidad del agitador en (rpm)

B : Porcentaje de catalizador (% de níquel)

T : Temperatura en (°C)

M : Masa de aceite en (g)

D : Diámetro del agitador (fracción del original)

Por lo tanto, se puede concluir que la reacción de hidrogenación de aceite vegetal con catalizador de níquel es de orden cero hasta la zona en que el ácido oleico alcanza el valor máximo y de ahí empiezan a actuar otro tipo de mecanismo en que la resistencia presentada por la reacción química es preponderante y en la primera etapa de la reacción la resistencia a la transferencia de masa es la que domina.

Las geometrías de los reactores tienen una importancia fundamental en la velocidad de reacción y a través de efectos hidrodinámicos van a influir en la reacción.

La constante de velocidad de reacción no presenta máximo según se puede ver de la relación anteriormente deducida y para valores más altos de las variables mayor será el valor de la constante.

Catalizador de cobre

Debido a que el aceite de soya con un alto contenido de linolénico, presenta una pobre estabilidad frente a la oxidación, produciéndose problemas de reversión de olor y sabor. Además desde el punto de vista nutricional es adecuado mantener la insaturación del aceite sin que pierda su contenido de ácido graso esencial. Estos problemas movieron a los científicos a la búsqueda de catalizadores selectivos frente al linolénico y así Unilever patentó en 1963 el primer proceso; utilizaba catalizador de cobre para reducir el contenido de linolénico del aceite de soya.

Koritala y Dutton (16) estudiaron la hidrogenación del aceite de soya a 30 psi de hidrógeno, 170-200°C, concentración 0,5-0,1 % de catalizador de cobre; comerciales y preparados en el laboratorio. Aunque se produjo selectividad a ambas temperaturas, la temperatura inferior parece favorecer una selectividad mayor. La selectividad varió entre 6 a 13, reduciendo el linolénico a valores menores que el 1 % y prácticamente sin formación de estearatos.

Okkerse y colaboradores (17) hidrogenaron aceite de soya con catalizadores de cobre y níquel y la alta selectividad lograda se atribuyó al contenido de cobre del catalizador. Pero, debía rebajarse el cobre residual en el aceite hidrogenado a valores menores que 0,1 mg/kg, debido al carácter oxidante de éste; lo que se logra sometiendo al aceite a lavados con ácido fosfórico y en general, ya se

lograba comprobar una mejora organoléptica y de la estabilidad del aceite hidrogenado con cobre.

Koritala (18) probó la actividad y selectividad de una gran cantidad de catalizadores de cobre en distintos soportes y el que era precipitado sobre Cab-O-Sil, produjo el catalizador que alcanzaba la mayor actividad y selectividad.

Debido a que los catalizadores de cobre son más selectivos que los de níquel.

De la Barra (19) estudió la reacción de hidrogenación de aceite de pescado con catalizadores de cobre del tipo "Girdler G-22" (CuO 44,8%; Cr₂O₃ 40,2% BaO 11,1%) y Harshaw 1106P (CuO 39%; Cr₂O₃ 43,5% y BaO 10%) en un reactor batch a recirculación de gas temperatura 160-200°C; 0,5-20% de catalizador como CuO y presión de 100psig, 900 rpm.

La curva característica del proceso de hidrogenación de aceite de pescado usando catalizadores cobre-cromo tiene la forma que indica la figura en coordenadas semilogarítmica.

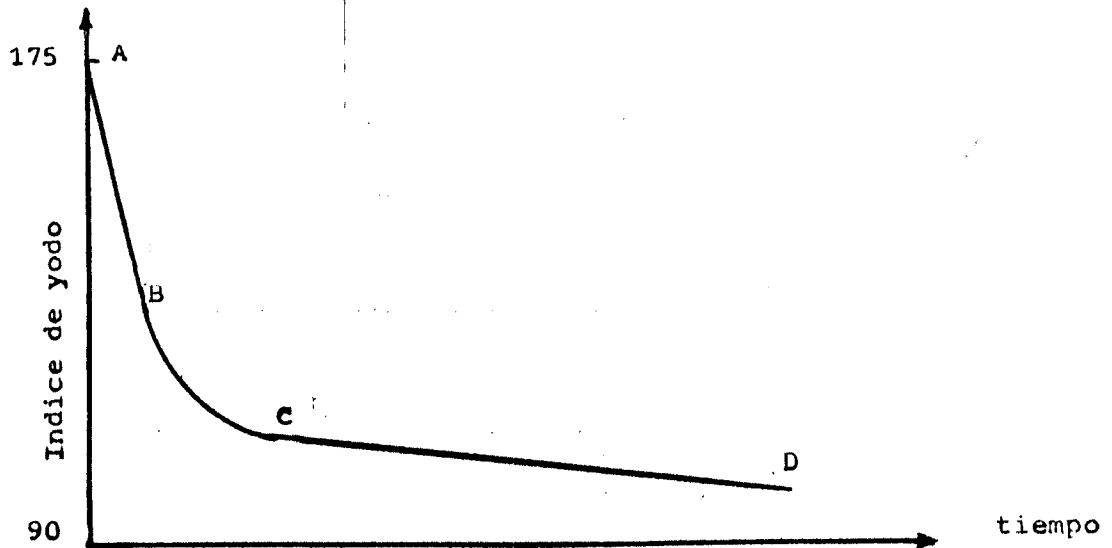


Fig. 8 Curva característica de hidrogenación parcial de aceite de pescado con catalizador de Cu.

En este gráfico se distinguen 3 zonas la A B donde el índice de yodo disminuye rápidamente.

La zona B C, la reacción cambia de velocidad y la zona C D donde el índice de yodo no varía prácticamente en función del tiempo.

Temperatura: Su influencia es importante y un aumento de 20°C duplica la velocidad de reacción en la primera etapa.

Concentración de catalizador: El aumento de la masa de catalizador (cobre-cromo-bario) produce un aumento de la velocidad de reacción y a su vez permite alcanzar valores más bajos de índice de yodo.

Nivel del agitador: Se obtiene mejores velocidades de reacción cuando el agitador está a 1/4 de altura de líquido medido desde la superficie.

Isomería geométrica: Se presenta en aumento de los isómeros trans a medida que transcurre la reacción.

Sobre el mecanismo de la reacción se pudo comprobar conjugación de los dobles enlaces y después hidrogenación, a través de medidas en los espectro infrarrojos.

Selectividad: Con el aceite de pescado es bien difícil establecer una selectividad como en los aceites vegetales debido a la complejidad del modelo. Así De la Barra (19) encontró una fuerte reducción del C_{22}^{5-} y una pequeña reducción de los menos insaturados con lo cual pudo afirmar que el catalizador de cobre es más selectivo que el de níquel.

Amadori, Echeverría (20) estudiaron la hidrogenación de aceite de soya con catalizador de cobre 1106P de la firma Harshaw (1% como Cu O) en reactor batch agitado con recirculación de gas, presión de 20 a 100 psig, temperatura 150-200°C, agitación 1200 rpm. Se empleó aceite de soya por ser un modelo más sencillo para evaluar en forma numérica el valor de la selectividad aplicando el método numérico de Schmidt (21).

La selectividad no era afectada por cambios en la presión o la temperatura y su valor estuvo comprendido entre 6 y 9.

Al emplear catalizadores usados tampoco fué afectada la selectividad, eso si que producen menos isómeros trans que los nuevos para un mis

mo índice de yodo.

La mezcla de catalizador de cobre con níquel posee una buena actividad y selectividad según comprobó Popescu (29) y descubrió que al tratar el aceite hidrogenado con ácido cítrico rebajaba los niveles de cobre a los del aceite original.

Los trabajos de Koritala (8)(16)(18)(23), Dutton y Koritala (16) (24), Scholfield (25) buscaron determinar la composición del aceite hidrogenado por medio de distintos métodos analíticos para conocer el mecanismo. Se produce una extensiva isomerización de los dobles enlaces en monoenos cis y trans, y también los dienos conjugados cis, trans y trans trans y los dienos no conjugados presentaban en su mayoría los dobles enlaces ampliamente separados.

En otros trabajos se estableció que el catalizador cromo-cobre reducía los monoenos, siempre que la insaturación estuviera cerca del grupo carboxílico y los dienos con dobles enlaces aislados no fueron hidrogenados. También, los ésteres con dobles enlaces conjugados reaccionan más rápido que los que tienen un grupo metileno entre los dobles enlaces.

El trabajo de Kirschner y Lowrey (26) sobre la hidrogenación de trilinoleína con cobre-cromo y níquel presentó evidencias que el cobre hidrogena los ácidos polienoicos por medio de la formación de enlaces conjugados. Esto los llevó a declarar que la alta selectividad del catalizaza

dor de cobre se debe a la mayor facilidad de conjugación de los trienos frente a los dienos.

También el pretratamiento del catalizador de cobre-cromo-bario a 350°C con aire es imprescindible para obtener la máxima selectividad del linolenato (Moulton)(27) y en productos hidrogenados de soya se logró llegar a contenidos menores que 1 % de linolenato sin que se produjera aumentos en los ácidos grasos saturados.

De la Barra, Castro (28) hidrogenaron aceite de lino en reactor batch con recirculación de gas, temperatura 150-180°C, presión 5-100 psig, conc. catalizador 0,08 % a 1 %. Se emplearon los siguientes catalizadores níquel (Harshaw, Rufert) cobre (Harshaw 1106 P), paladio (Girdler T - 368 E), paladio (Girdler T - 368 C), cobalto molibdeno (Girdler G - 51), cobalto (Girdler G - 61 RS) y níquel cobre (Girdler GT - 312).

Los catalizadores de cobre (Harshaw 1106 P), níquel (Harshaw, Rufert), paladio (Girdler T - 368 E) y paladio (Girdler T 368 - C) hidrogenaron aceite aunque el Girdler T - 368 - C presentó una actividad muy pequeña y el catalizador de cobre cromo Harshaw 1106 P fué más selectivo que el de níquel (Harshaw, Rufert) y que el de paladio (Girdler T - 368 E).

También se estudiaron catalizadores de cobre producidos por la absorción química de un complejo de cobre amoniacal sobre sílicagel

logrando mostrar mayor selectividad y actividad que los catalizadores obtenidos por la precipitación convencional.

Se trabajó con catalizadores cobre-silicato de cobre (Cu-CuSiO_3) que presentaron mayor selectividad para hidrogenar el segundo doble enlace de los grupos linoleicos que los catalizadores de níquel-cobre

El aceite de soya se hidrogenó con catalizador de cobre que con tiene una a 20 partes por mil de catalizador de níquel y Moulton (29) encontró que la presencia de níquel provocaba una leve disminución de la selectividad del linolenato con respecto a las obtenidas con el ca talizador cobre-cromo lo que fué confirmado al realizar un estudio a escala industrial (List) (30); también se logró hidrogenar a escala in dustrial aceite de soya con catalizador cobre-cromo a 310°F y 30 psi de hidrógeno, donde se alcanzaron valores de selectividad de 5,0 a 5,7.

El catalizador de cobre es menos activo que el de níquel y además es más sensible a los envenenamientos, lo que redundo en una pérdida de la selectividad; fuera de esto, hace más difícil el reemplazo del cata lizador y el consumo es cinco a diez veces más elevado que el de níquel.

Koritala (31) estudió los efectos de los microcomponentes del acei te y encontró que afectaban la actividad del catalizador pero que no ha bían cambios significativos en la selectividad ni en la formación de isómeros trans o isómeros conjugados dienicos.

Catalizadores de metales del grupo del Platino

Catalizadores comerciales que contienen platino, paladio y rodio fueron empleados en hidrogenación de aceites de soya y en general mostraron mayor selectividad y mayor formación de isómeros trans que los de níquel (Riesz)(32).

El platino es menor selectivo que el níquel y forma menos isómeros geométricos y posicionales que el níquel según fué comprobado por Scholfield (33) al hidrogenar metil linolenato.

Para aceite de lino el paladio fué menos selectivo que el níquel y el cobre según De la Barra, Castro (28).

Koritala y Dutton (34) aumentaron la selectividad al linolenato del catalizador 5 % de paladio en aluminio empleando dimetil formamida como un solvente selectivo. La suspensión del catalizador en la capa solvente de un solvente selectivo aplicado a la hidrogenación puede producir una mejora en la selectividad debido a que debe producirse un equilibrio entre las dos fases durante la hidrogenación que obliga a los triglicéridos más insaturados del aceite a migrar a la fase solvente mientras los más saturados producidos en la fase solvente tenderían a devolverse a la fase aceite. También encontraron que la selectividad era independiente de la temperatura y concentración del catalizador.

También se encontró que los solventes tales como: furfural, aceto

nitrito, tetrametilurea y trimetilfosfato mejoraban la selectividad y un investigador ruso (Golodova y otros)(35) empleó etanol como solvente selectivo en la hidrogenación de aceite de soya y lino al emplear catalizador de paladio en alúmina y también catalizador de níquel soportados, los resultados indican que el paladio fué más selectivo que el níquel.

Para dilucidar el mecanismo de la reacción se hidrogenó mezclas de metil linoleato y conjugados de metil linoleato, obtenido por medio de álcali. El níquel, paladio y cobre-cromo redujeron el linoleato conjugado 10 a 18 veces más rápido que el isómero no conjugado. Aunque el platino a 60°C no presentó selectividad; pero, a 150°C los dienos conjugados reaccionaron cuatro veces más rápido que el metil linoleato. Además, encontraron que el paladio y el platino reducían los trienos conjugados directamente a monoenos (Koritala y otros) (36)(37), también se encontró que los monoenos obtenidos por hidrogenación del linoleato, conjugado por álcali, con catalizador de paladio y platino no presentaban diferencias a pesar que el paladio es 30 hasta 80-100 veces más activo que el níquel, no ha sido empleado en escala industrial de la hidrogenación de aceite debido a problemas económicos que implican modificar las instalaciones para recuperar el catalizador, que se emplearía en pequeñísimas cantidades del filtrado, después de la hidrogenación.

Otros tipos de catalizadores

Se han usado catalizadores estacionarios del tipo pellet con níquel Raney, níquel reducido, paladio reducido y cobre-cromo. Además se le agregaron aleaciones granuladas tipo Raney tales como Ni-Cu, Cu-Al, Pd-Al y Cu-Cr-Al (activado con álcali).

Mukherjee y colaboradores (38) investigaron la hidrogenación con t^unua de aceite de soya en un reactor de flujo tipo vertical con lecho fijo de catalizador, y la más alta selectividad la presentaron los pellets de cobre-cromo y los cobre-cromo granulados, tipo Raney. Una selectividad moderada se encontró con los catalizadores paladio en pellets, y los granulares tipo Raney de níquel, cobre y paladio.

El sistema de hidrogenación también mostró altas velocidades de reacción y que los productos hidrogenados podían quedar libres de catali zador sin haber sido sometidos a filtración. Una patente alemana (Baltes) (39) cubre a un catalizador de níquel-plata empleado en hidrogenación de aceite de soya y su empleo más importante sería en la hidrogenación de ácidos grasos altamente insaturados presentes en el aceite para mejorar su sabor y olor.

También se ha empleado el oro como catalizador y según lo publicado no produciría isómeros diferentes y que formarían olefinas a partir de estructuras acetilénicas y diénicas sin aumentar la formación de saturados (Bond) (40).

Catálisis homogénea

No tiene aplicación industrial en la industria de aceites comes
tibles; pero, es una posibilidad que ha sido estudiada debido a que
el catalizador actúa como molécula individual, que está muy bien dis
tribuída en todo el aceite y la estructura de la superficie del cata
lizador es un factor despreciable.

Se ha estudiado el efecto del pentacarbonilo de fierro en la hi
drogenación de esteres metílicos de aceite de soya en la cual los trie
nos fueron reducidos con aumento significativos de monoenos y esteara
tos, también se produjeron dienos conjugados y formación de isómeros
trans (Frankel)(41).

Al hidrogenar los esteres metílicos del aceite de soya, metil li
noleato y metil linolenato con octacarbonilo dicobalto no hubo selec
tividad para la reducción del linolenato y tampoco se produjeron satu
rados por hidrogenación de los monoenos (Frankel)(41).

La hidrogenación selectiva de ácidos grasos poliinsaturados en
aceites vegetales y que los dobles enlaces quedan en forma cis se lo
gró con complejos de carbonilo de cromo $[\text{Cr}(\text{Co})_3]$ con metil benzoato
o con benceno. Al tener los dobles enlaces la configuración de cis se
logra tener aceite líquido aún a bajas temperaturas lo que es favora
ble para los aceites de mesa.

Al emplear la selectividad estereo del catalizador tricarbonilo de cromo Frankel y colaboradores (43)(44) lograron obtener aceite de oliva sintético a partir de aceite de soya y cartamo; y al emplear estearinas de algodón logró obtener un sustituto del cacao.

También se ha probado la hidrogenación selectiva en dos etapas. La primera fué la conjugación selectiva de los dobles enlaces empleando t-butóxido de potasio y la segunda fué una hidrogenación con tricarbonilo de cromo y fenantreno como catalizador, que es específico para sistemas conjugados (BEN-ET)(45). Esto dió productos con alto oleico, sin formación de saturados y relativamente bajos en dienos y trienos.

También se probó la mezcla de dicloro-bis trifenil fosfin-platino (II) y cloruro de estaño (II) en benceno 60 % y 40 % metanol en la hidrogenación de esteres metílicos de soya, metil oleato y metil linoleato (Baillar)(46). No forman estearatos y la cantidad de trienos y dienos conjugados cis, trans y trans, trans aumentan con respecto al contenido del aceite original.

La cantidad de trabajos y los resultados experimentales han llevado a Baillar (46) a proponer un mecanismo para este tipo de hidrogenación.

También se han estudiado los complejos de paladio y rodio, los con trifenilfosfina y trifenilarsina han sido efectivos en la hidrogenación homogénea de esteres metílicos de aceite de soya y se presenta lo característico de este tipo de catalizador, no hay formación de

saturados, se produce la isómerización de los enlaces cis a trans, se producen dienos conjugados e hidrogenación selectiva de poliolefinas a monoolefinas.

Se han hidrogenado selectivamente los esteres metílicos de aceite de soya con ciertos complejos de molibdeno y tungsteno (Bailar)(47).

Los quelatos de cobre, fierro, cobalto y paladio y níquel en 2,2 dialkilpropileno 1,3 diamina con aldehido de salicilo han sido empleados en la hidrogenación. En general, los trienos y dienos del aceite de soya pasaron a monoenos con baja conjugación y se produjo también un leve aumento de los saturados (Fedelli)(48).

La selectividad del linolenato fué menor cuando se empleó el quelato de cobre, que en los casos donde se emplearon los de fierro y cobalto.

Como fuente de hidrógeno se ha empleado alcohol isopropilo e indolina en la hidrogenación conjugada y selectiva del metil linoleato (Nishiguchi)(49).

Se han empleado distintos reactivos como catalizador y fuente de hidrógeno; pero ninguna ha logrado llegar a la escala industrial debido a su alto costo, baja actividad y difícil control.

HIDROGENACION DE ACEITE EN LA INDUSTRIA

Se realiza en reactores de tipo continuo o discontinuo construidos en acero inoxidable o con recubrimiento interior de acero inoxidable, esta última posibilidad es para rebajar el costo del equipo.

En el material a emplear hay que tener presente lo siguiente: primero la difusividad del hidrógeno a través del metal y por eso es necesario tener espesores mayores, y segundo la fragilidad que se presentan en determinados aceros y por ello es preferible emplear aceros inoxidables.

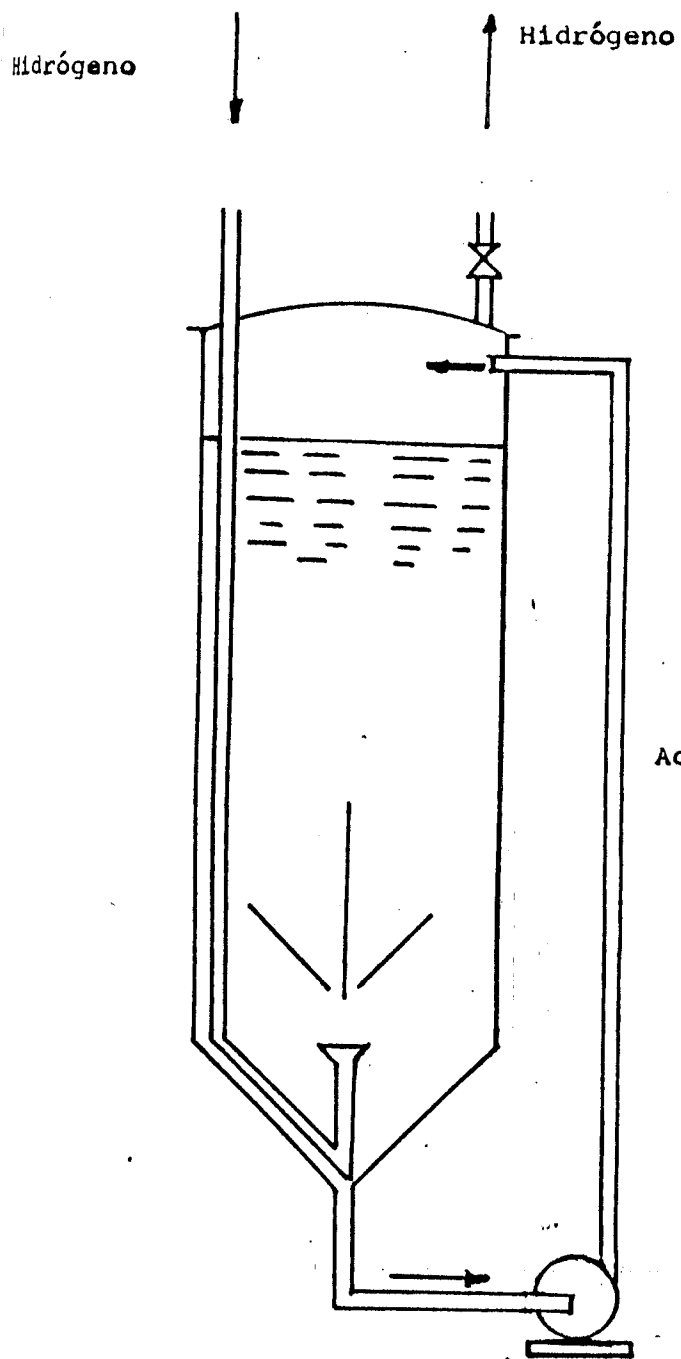
En los reactores continuos desarrollados sólo se mantiene el de la firma BUSS; de los cuales no existe ninguno en Chile por razones que veremos después.

En los reactores discontinuos se encuentran tres tipos:

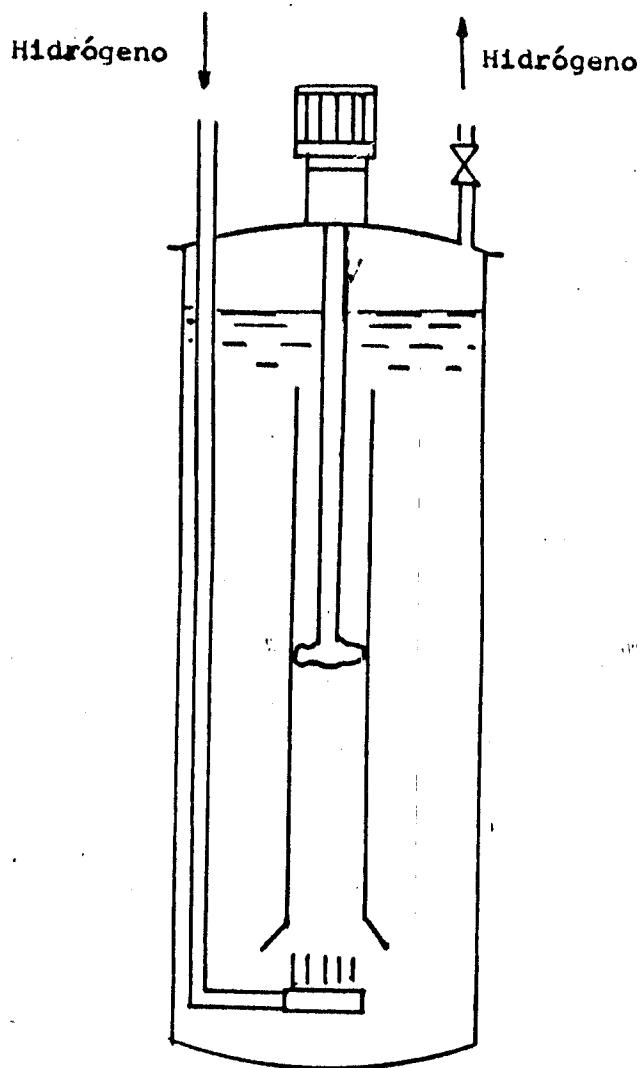
- 1.- Reactores con circulación de hidrógeno
 - 2.- Reactores con circulación del aceite.
 - 3.- Reactor batch agitado.
- 1.- Reactores con circulación de hidrógeno. En este tipo de reactores se carga el aceite se calienta y se agrega el catalizador. El hidrógeno se inyecta por el fondo del equipo para producir agitación y se extrae por la parte superior haciéndolo pasar por columnas que eliminan el arrastre de humedad, de aceite e impurezas. El hidrógeno purificado se vuelve a inyectar.
 - 2.- Reactores con recirculación de aceite. En este caso, el aceite es

recirculado una vez que ha pasado a través del hidrógeno, que lle
na el aparato.

En la Figura 9 se presentan dos equipos con recirculación de acei
te una con una bomba exterior y el otro aprovechando el efecto im
pulsador del agitador.



Circulación por medio de bomba



Circulación por medio del Agitador

Fig. 9 Reactor con circulación de aceite

3.- Reactor batch agitado. Es el preferido en la hidrogenación de aceite debido a la gran variedad de productos que se deben fabricar y este equipo da más flexibilidad a la operación, Fig. 10.

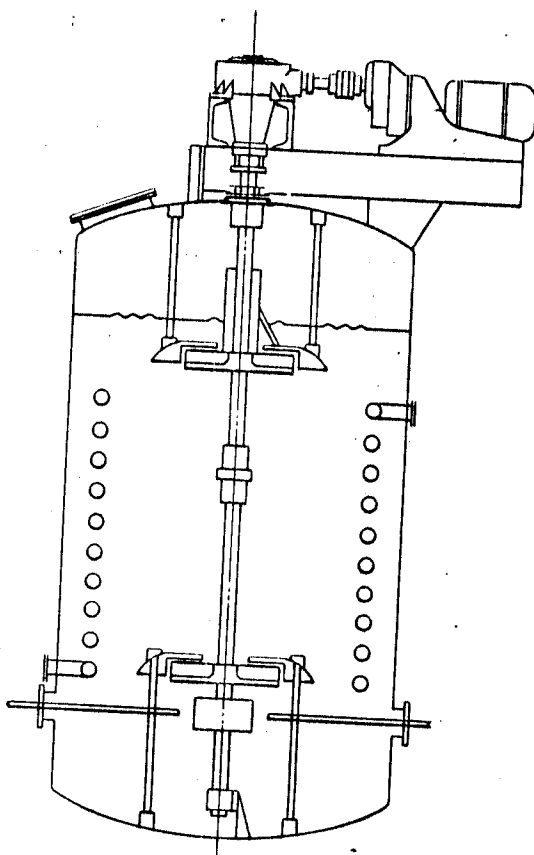


Fig. 10 Reactor batch agitado.

El hidrogenador es un cilindro vertical diseñado para trabajar a vacío y con presión hasta 150 psig, con camisa de vapor y/o serpentín algunas veces uno se emplea para calentar y el otro para enfriar o el mismo sistema cumple los dos objetivos.

El reactor está provisto de un agitador con dos rodetes, uno de ellos está colocado cerca de la superficie libre de la carga de aceite; de modo que se pueda consumir el hidrógeno presente en la fase gaseosa del reactor.

Debajo del agitador que está cerca del fondo se encuentra la entrada de hidrógeno que se dispersa a través de un anillo perforado en la masa de aceite.

El reactor está provisto de los elementos de control de temperatura, presión y seguridad correspondientes a este tipo de equipo.

El sello del eje del agitador puede ser logrado por prensaestopa, en que se emplea generalmente asbesto-teflón o sello mecánico.

En la parte superior del eje está el reductor de velocidad, que está conectado a un motor eléctrico del tipo a prueba de explosión (explosion-proof).

Operación del reactor

El reactor se carga con aceite mediante vacío, una vez cargado el producto se empieza a calentar siempre bajo vacío y con agitación para desairearlo y deshumidificarlo, hasta que esté unos 10-20°C ba-

jo la temperatura de reacción.

Primero se agrega catalizador usado para que éste capte las posibles impurezas que tenga el aceite y después se agrega el catalizador nuevo fundido en aceite del reactor.

Una vez logrado el nivel de temperatura necesario, se corta el vacío y se empieza a introducir hidrógeno y como la reacción es exotérmica, el calor que genera eleva la temperatura de la masa de aceite en los 10 a 20° que faltaban. En el transcurso de la reacción, en general, es necesario enfriar para retirar el calor producido por la reacción.

El operador controla la reacción a través del consumo de hidrógeno y con medidas del índice de refracción o del punto de fusión para saber si se está acercando al producto deseado; el término de la reacción se lo da el laboratorio de control.

El ayuda filtro y la tierra de blanqueo se agregan a la carga del reactor en algunas industrias, con el catalizador nuevo y en otras al término de la reacción.

La carga del reactor se enfría, se purga el gas del equipo y se filtra por filtro-prensa, la primera parte del filtrado que sale de color oscuro se recicla para ser llevado al estanque de acumulación

y de ahí para a la etapa de desodorización.

Es necesario desodorizarlo porque tiene un olor característico a hidrogenado, que hay que eliminar antes de formular las mantecas y margarinas.

El producto de la hidrogenación una vez filtrado se presenta de color blanco, debido a la hidrogenación y a que se ha eliminado el catalizador en el filtrado.

Datos característicos de la operación industrial son las siguientes:

Aceite de pescado	6300 kg
Catalizador usado	60 kg
Catalizador nuevo	10 kg
Presión	30 psig
Temperatura	200°C
Consumo hidrógeno	738 m ³
Tiempo de carga	20 minutos
Tiempo de calentamiento	1,5 hora
Tiempo de control de la reacción	3 horas 20 minutos
Tiempo de enfriamiento	25 minutos
Tiempo de vaciado	25 minutos
Punto de Fusión	50°C

Selectividad: En la industria se logran realizar hidrogenaciones selectivas, con catalizador de níquel, operando a baja presión (cero manométrica) y alta temperatura.

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

- 1.- BULOT, J. "Le Materiel D'Hydrogenation" 25-35
- 2.- GRAY, J.I.; RUSSELL L.F. JAOCS 56, 36-56 (1979).
- 3.- FERON, R. "La pratique de L'Hydrogenation".
- 4.- JOHNSON, O.J. Res. Inst. Catal. Hokpaiddo Univ. Paper Vin Series (1972)
- 5.- COENEN, J.W.E. JAOCS 53, 382 (1976)
- 6.- ALBRIGHT, L.F.; M.M.WIN; and J.M. WOODS JAOCS, 42, 556 (1965)
- 7.- SCREENIVASAN, B.; K.S. HOLLA and M.B. ICHAPORA JAOCS 43, 474 (1966)
- 8.- KORITALA, S. and H.J. DUTTON, JAOCS 43, 86 (1966)
- 9.- STEFANOVIC, S. and L.F. ALBRIGHT JAOCS 46, 139 (1969)
- 10.- BASU, H.N. and MM. CHAKRABARTY JAOCS 43, 119 (1966)
- 11.- WISNIAK, J. and ALBRIGHT, L.F. Ind. Eng. Chem. 53, 375-380 (1961)
- 12.- OSSA, E. y OLIVARES, R. "Hidrogenación en Sistema Cerrado Efectos de Transferencia de Masa" Publicación Nº 12 Depto. Ing. Química Universidad Católica de Chile. Stgo. (1970).
- 13.- ELDIB, I.A. and ALBRIGHT, L.F. Ind. Eng. Chem. 49, 825-831 (1957)
- 14.- WISNIAK, J. y STEFANOVIC, S. "Hidrogenación de Aceites en Sistema Cerrado Efecto de la Agitación" Publicación Nº 7 Depto. Ing. Química Universidad Católica de Chile. Stgo. (1966)
- 15.- CASTRO, E. "Estudio de Variables en Hidrogenación de Aceite de Maravilla" Tesis para optar al Título de Ingeniero Civil de Industrias con Mención Química. Universidad Católica de Chile, Stgo. (1973)

- 16.- KORITALA, S. and H.J. DUTTON, JAOCS 43, 556 (1966)
- 17.- OKKERSE, C.; A. de JONGE, J.W.E. COENEN and A. ROZENDAAL JAOCS 44, 152 (1967)
- 18.- KORITALA, S. JAOCS 45, 197 (1968)
- 19.- DE LA BARRA, F. "Hidrogenación de Aceite de Pescado. Efecto de las Variables de Operación" Tesis para optar al Título de Ingeniero Civil de Industrias con Mención Química. Universidad Católica de Chile. Stgo. (1974).
- 20.- AMADORI, M.; ECHEVERRIA, J. "Selectividad del Catalizador de Cobre en la Hidrogenación de Aceite de Soya" Tesis para optar al Título de Ingeniero Civil de Industrias con Mención Química. Universidad Católica de Chile. Stgo. (1975).
- 21.- SCHMIDT, H.J. JAOCS. 35, 520-522 (1968).
- 22.- POPESCU, O.; S. KORITALA and H.J. DUTTON JAOCS 46, 97 (1969)
- 23.- KORITALA, S.U.S. Patent 3.515.678 (1970)
- 24.- KORITALA, S. and H.J. DUTTON JAOCS 46, 245 (1969)
- 25.- KORITALA, S. and C.R. SCHOLFIELD JAOCS, 47, 262 (1970)
- 26.- KIRSCHNER, E. and R.E. LOWREY JAOCS 47, 237 (1970)
- 27.- MOULTON, K.J.; D.J. MOORE and R.E. BEAL JAOCS 46, 662 (1969)
- 28.- DE LA BARRA, F. y CASTRO, E. "Hidrogenación Selectiva y fraccionamiento de Aceite de Lino para Consumo Humano" Apuntes de Ingeniería Universidad Católica de Chile. Nº 3, 15-22(1974)
- 29.- MOULTON, K.J.; R.E. BEAL and E.L. GRIFFIN JAOCS 50, 450 (1973)
- 30.- LIST, G.R; C.D. EVANS; R.E. BEAL; L.T. BLACK; K.J. MOULTON and J.C. COWAN JAOCS 51, 239 (1979)

- 31.- KORITALA, S. JAOCS 52, 240 (1975)
- 32.- RIESZ, C.H. and H.S. WEBER JAOCS 41, 400 (1964)
- 33.- SCHOLFIELD, C.R.; R.O. BUTTERFIELD, V.L. DAVIDSON and E.P. JONES
JAOCS 41, 615 (1964)
- 34.- KORITALA, S. and H.J. DUTTON JAOCS 42, 1150 (1965)
- 35.- GOLODOVA, L.S.; E.A. POD'YACHEVA; L.N. KACHURINA and E.G. BOLKHOVITINA
Maslo-Zhir, Promist, 42 (6); 14 (1976) (Chen Abstr 85, 141478d, (1976)
- 36.- KORITALA, S.; R.C. BUTTERFIELD and H.J. DUTTON JAOCS 50, 317 (1973)
- 37.- KORITALA, S. Ibid 50, 110 (1973)
- 38.- MUKHERJEE, K.D.; I. KIEWITT and M. KIEWITT JAOCS 52, 282 (1975)
- 39.- BALTES, J. and J. FEFEVRE Ger. Patent 2.246.830 (1977)
- 40.- BOND, G.C. Brit Patent 1472061 (1977)
- 41.- FRANKEL, E.N.; H.M. PETERS; E.P. JONES and H.J. DUTTON JAOCS 41, 186
(1964)
- 42.- FRANKEL, E.N.; E.P. JONES and C.A. GLASS Ibid 41, 392 (1964)
- 43.- FRANKEL, E.N.; E.P. JONES; V.L. DAVIDSON; E. EMKEN and H.J. DUTTON
JAOCS 42, 130 (1965)
- 44.- FRANKEL, E.N.; F.L. THOMAS and J.C. COWAN JAOCS 47, 497 (1970)
- 45.- BEN-ET, G.; A. DOLEV; M.S. CHIMMEL and R. STERN JAOCS 47, 497 (1970)
- 46.- BAILAR, J.C. and H. ITATANI JAOCS 44, 147 (1967)
- 47.- BAILAR, J.C. JAOCS 47, 475 (1970)

48.- FEDELLI, E. and G. JACINI Fette Seifen Anstrichn 78, 30 (1976)

49.-, NISHIGUCHI, T.; T. TAGAWA; H. IMAI and K. FUJUZUMI JAACS 54, 144
(1977).