

**ESTUDIO DE LA HIDROGENACIÓN DE LA OLEÍNA DEL ACEITE DE PALMA
AFRICANA PARA LA OBTENCION DE GRASAS MODIFICADAS**

**JAIRO ALEXANDER GALLEGO QUINTERO
JOSE JULIAN CORDOBA PAEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2005

**ESTUDIO DE LA HIDROGENACIÓN DE LA OLEÍNA DEL ACEITE DE PALMA
AFRICANA PARA LA OBTENCION DE GRASAS MODIFICADAS**

**JAIRO ALEXANDER GALLEGO QUINTERO
JOSE JULIAN CORDOBA PAEZ**

**Trabajo de Grado presentado como requisito para optar al título de
Ingeniero Químico**

**Director
RAMIRO MARTINEZ REY, Ph. D.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUIMICA
BUCARAMANGA**

2005

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos a:

Ramiro Martinez Rey Ph.D. en Ingeniería Química y docente en la Escuela de Ingeniería Química, director del trabajo de grado, por el gran apoyo, orientación y colaboración presentados a lo largo de la ejecución de este proyecto.

A Adriana Becerra y Freddy Ávila, por su colaboración indispensable, sus valiosas orientaciones, y por su gran apoyo en el desarrollo del trabajo en el laboratorio.

DEDICATORIAS

A DIOS POR SER MI COMPAÑERO Y ESTAR CONMIGO EN TODO MOMENTO.

A MIS PADRES, MARIA EUGENA Y JAIRO ENRIQUE QUE POR SU GRAN ESFUERZO Y APOYO INCONDICIONAL LOGRARON QUE CULMINARA CON SATISFACCION OTRA META DE MI VIDA.

A MIS HERMANO, RAQUEL, FERNANDO, Y MI SOBRINA AYELEN TATIANA POR AYUDARME CADA DIA MAS A SER MEJOR.

A MIS COMPAÑEROS Y MIS GRANDES AMIGOS POR EL APOYO PRESTADO DURANTE EL TRANCURSO DE MIS ESTUDIOS UNIVERSITARIOS.

JAIRO GALLEGO QUINTERO.

DEDICATORIAS

UNA VEZ MÁS SE ME HA DADO LA OPORTUNIDAD DE DARLE GRACIAS A DIOS POR HABER CULMINADO MIS ESTUDIOS EN ESTA UNIVERSIDAD QUE ME FORMO COMO PERSONA Y ME PERMITIO OBTENER LO QUE SIEMPRE SOÑÉ AL LADO DE QUIENES AMO.

A MIS PADRES CARLOS Y CECILIA GRACIAS POR ESTAR SIEMPRE CONMIGO APOYÁNDOME Y CREYENDO SIEMPRE EN MIS CAPACIDADES.

A MIS HERMANOS, VIVIANA, CAMILO, CARLOS ANDRÉS, ISABELA, MAMIA, ELIAS, MECHAS QUIENES EN EL TRANSCURSO DE MI VIDA HAN ESTADO PRESENTES.

A MIS AMIGOS Y COMPAÑEROS, DIANA, OMAR, JAVIER, JAIRO, EDUARD, HÉCTOR, FRANCIS, ESTER.... QUIENES FUERON UN APOYO FUNDAMENTAL EN EL LAPSO DE MI CARRERA.

JOSE JULIAN CORDOBA

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. GENERALIDADES	3
1.1 GRASAS Y ACEITES	3
1.1.1 Composición química	4
1.1.1.1 Triglicéridos	4
1.1.1.2 Monoglicéridos y diglicéridos	5
1.2 ACEITE DE PALMA	5
1.3 HIDROGENACIÓN	6
1.3.1 Condiciones de reacción	8
1.3.1.1 Temperatura	9
1.3.1.2 Presión	9
1.3.1.3 Catalizador	10
1.3.1.3.1 Mecanismo de la hidrogenación catalítica	10
1.4 PASOS DE UNA REACCIÓN CATALÍTICA HETEROGÉNEA	12
1.4.1 Difusión externa	13
1.4.2 Difusión interna	14
1.4.2.1 Criterio de Weisz-Pratter para difusión interna	16
1.5 EL ORDEN DE REACCIÓN	18
1.5.1 Método integral	19
1.5.2 Energía de activación	20
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	22
2.1 MANTENIMIENTO Y ADECUAMIENTO DEL EQUIPO	23
2.1.1 Pruebas de seguridad	23
2.1.2 Estandarización del hidrogenador Parr 3911	23
2.2 PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR	24

	Pág.
2.2.1	Tamaño de partícula del soporte 25
2.2.2	Preparación del soporte 25
2.2.3	Impregnación de la fase activa 25
2.2.4	Activación 26
2.3	CARACTERIZACIÓN DE LA OLEÍNA DE PALMA 27
2.4	HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE LA OLEÍNA DEL ACEITE DE PALMA 28
2.4.1	Evaluación del método Weisz-Pratter 28
2.4.2	Estudio de las variables de operación en la hidrogenación de la oleína del aceite de palma 28
2.5	ESTUDIO CINÉTICO DE LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN 30
2.5.1	Limitaciones difusionales 30
2.6	CARACTERIZACIÓN DE LAS GRASAS MODIFICADAS 31
3.	ANÁLISIS DE RESULTADOS 32
3.1	ESTANDARIZACIÓN DEL HIDROGENADOR PARR 3911 32
3.2	TAMAÑO DE PARTÍCULA DEL SOPORTE 33
3.3	IMPREGNACIÓN DE LA FASE ACTIVA 33
3.4	CARACTERIZACIÓN DE LA OLEÍNA DEL ACEITE DE PALMA 34
3.5	HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE LA OLEÍNA DEL ACEITE DE PALMA 35
3.5.1	Evaluación del método de Weisz-Pratter 35
3.5.2	Estudio de variables de operación en la hidrogenación de la oleína del aceite de palma 41
3.5.2.1	Efecto de la temperatura en la hidrogenación de la oleína del aceite de palma. 43
3.5.2.2	Efecto de la presión y concentración de catalizador en la hidrogenación de la oleína del aceite de palma. 45

		Pág.
3.6	CARACTERIZACIÓN DE LAS GRASAS HIDROGENADAS	46
4.	CONCLUSIONES	52
	RECOMENDACIONES	54
	REFERENCIA BIBLIOGRAFICA	55
	ANEXOS	57

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Ácidos grasos predominantes en el aceite de palma	4
Tabla 2. Composición en ácidos grasos de los productos del aceite de palma	6
Tabla 3. Datos experimentales de la estandarización del hidrogenador Parr 3911	32
Tabla 4. Relación de diámetros de partículas	33
Tabla 5. Contenido de metal noble en el catalizador (% en peso)	34
Tabla 6. Propiedades físicas y organolépticas de la oleína del aceite de palma africana.	34
Tabla 7. Composición de ácidos grasos, oleína del aceite de palma	35
Tabla 8. Moles consumidas de hidrógeno, evaluación del método Weisz-Pratter	36
Tabla 9. Velocidades de reacción, evaluación del método Weisz-Pratter	37
Tabla 10. Módulos de Thiele y factores de efectividad, evaluación del método Weisz-Pratter	38
Tabla 11. Módulo de Thiele, sin efectos difusionales	38
Tabla 12. Velocidad de reacción, diámetro máximo de partícula.	38
Tabla 13. Módulos de Thiele y factores de efectividad, diámetro máximo de partícula	39
Tabla 14. Experimentos de hidrogenación parcial. Tiempo de reacción 12 minutos	41
Tabla 15. Valores de la constante específica de velocidad de reacción	42
Tabla 16. Valores de energía de activación de Arrhenius	44
Tabla 17. Composición de ácidos grasos, aceite hidrogenado, % en peso	47

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Mecanismo catalítico de hidrogenación	10
Figura 2. Mecanismo Horiuty y Polanyi para la hidrogenación de enlaces etilénicos	11
Figura 3. Mecanismo Chatt-Dewar-Ducanson de ruptura C=C y H-H	12
Figura 4. Pasos de una reacción catalítica heterogénea	13
Figura 5. Factor de efectividad en función del modulo de Thiele para reacciones de primer orden	18
Figura 6. Criterio para reacciones de primer orden	20
Figura 7. Esquema del reactor Parr 3911	30
Figura 8. Moles consumidas de hidrógeno en la reacción de hidrogenación, evaluación método Weisz-Pratter	37
Figura 9. Datos procesados para el orden de reacción, diámetro 1180 μm	40
Figura 10. Datos procesados para el orden de reacción, diámetro 180 μm	40
Figura 11. Datos procesados para el orden de reacción, diámetro 75 μm	40
Figura 12. Efecto de la concentración de catalizador, temperatura y presión de hidrógeno, en la constante de velocidad de reacción	43
Figura 13. Energía de activación, Presión: 55 psi, Concentración: 1.0% Cat	44
Figura 14. Efecto de la concentración de catalizador, temperatura y presión de hidrógeno, en el consumo de moles de hidrógeno	46
Figura 15. Efecto de la concentración en la composición de ácidos grasos	48
Figura 16. Efecto de la temperatura en la composición de ácidos grasos	48
Figura 17. Efecto de la presión en la composición de ácidos grasos	49
Figura 18. Efecto de la temperatura en el % de sólidos grasos	50
Figura 19. Efecto de la presión en el % de sólidos grasos	50
Figura 20. Efecto de la concentración en el % de sólidos grasos	51

LISTA DE ANEXOS

		Pág.
Anexo 1	Hidrogenador Parr 3911	57
Anexo 2	Montaje del hidrogenador Parr 3911	58
Anexo 3	Trasductor y registrador de señal	59
Anexo 4	Normas y precauciones para el manejo de hidrógeno	60
Anexo 5	Normas y precauciones para el manejo del hidrogenador Parr 3911	61
Anexo 6	Criterio para la reacción de primer orden a las diferentes condiciones de operación	64
Anexo 7	Cromatogramas	66
Anexo 8	Efecto de la concentración, temperatura y presión en la composición de ácidos grasos	71
Anexo 9	Curvas de porcentaje de sólidos en la hidrogenación de la oleína del aceite de palma africana	73

RESUMEN.

TITULO:

ESTUDIO DE LA HIDROGENACIÓN DE LA OLEÍNA DEL ACEITE DE PALMA AFRICANA PARA LA OBTENCIÓN DE GRASAS MODIFICADAS.¹

**AUTORES: JAIRO ALEXANDER GALLEGO QUINTERO
 JOSÉ JULIÁN CÓRDOBA PÁEZ²**

PALABRAS CLAVES: Hidrogenación, Aceite de palma, Pd/Al₂O₃, Método Weisz-Prater, DSC.

DESCRIPCIÓN:

El aceite de palma reúne varias características importantes que determinan una gran versatilidad y aplicabilidad en varias ramas de la industria; desafortunadamente los aceites vegetales son líquidos a temperatura ambiente y en su forma natural no tienen las propiedades y características adecuadas para ser incorporados en un gran número de alimentos. No existe hasta la fecha una fuente natural que ofrezca grasa vegetal con la consistencia y características adecuadas que le permitan ser usadas en un amplio rango de temperaturas y ampliar sus aplicaciones.

La hidrogenación de aceites vegetales es una operación industrial de empleo frecuente, que brinda a la industria nuevas aplicaciones en el campo de los alimentos gracias a la solidificación de la grasa vegetal y a la modificación de sus propiedades.

Esta investigación empleo el método de Weisz-Pratter para estudiar las posibles limitaciones difusionales internas presentes en la reacción de hidrogenación de la oleína de palma además se determino los efectos de las variables: presión de hidrógeno, temperatura y concentración de catalizador sobre el consumo de moles de hidrógeno, valores de la constante de velocidad, y curvas de porcentaje de sólidos grasos realizadas por calorimetría de escaneo diferencial DSC.

Para esto se preparo catalizador de paladio soportado en alumina; este fue evaluado en un reactor tipo Batch a temperaturas y presiones moderadas. Las grasas obtenidas fueron caracterizadas por cromatografía de gases, para identificar y cuantificar los respectivos ácidos comunes presentes en el aceite.

¹ Tesis de grado

² Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química.
Ramiro Martínez Rey, Ph. D.

SUMMARY.

TITLE:

STUDY OF THE HIDROGENACIÓN OF THE OLEÍN OF THE OIL OF AFRICAN PALM FOR THE OBTAINING OF MODIFIED FATS.³

AUTHORS:

**JAIRO ALEXANDER GALLEGO QUINTERO
JOSÉ JULIÁN CÓRDOBA PÁEZ⁴**

KEY WORDS:

Hydrogenation, Palm oil, Pd/Al₂O₃, Method Weisz-Prater, DSC.

DESCRIPTION:

The palm oil gathers several important characteristics that determine a great versatility and applicability in several branches of the industry; unfortunately the vegetable oils are liquid to ambient temperature and in their natural form they don't have the properties and appropriate characteristics to be incorporated in a great number of foods. A natural source that he/she offers vegetable fat with the consistency and appropriate characteristics that allow him to be used in a wide range of temperatures doesn't exist so far and to enlarge its applications.

The hydrogenation of oils vegetables is an industrial operation of frequent employment that toasts to the industry new applications in the field of the foods thanks to the solidification of the vegetable fat and to the modification of its properties.

This investigation employment the method of Weisz-Pratter to study the possible limitations present internal diffusional in the reaction of hydrogenation of the palm olein you also determines the effects of the variables: pressure of hydrogen, temperature and catalyst concentration on the consumption of masses of hydrogen, values of the constant of speed, and you curve of percentage of fatty solids carried out by calorimetric of differential scaneo DSC.

For this one prepares palladium catalyst supported in alumina; this it was evaluated in a reactor type Batch to temperatures and moderate pressures. The obtained fats were characterized by chromatography of gases, to identify and to quantify the respective acids common present in the oil.

³ Degree work

⁴ Faculty of Physical-chemical Engineering. School of Chemical Engineering.
Ramiro Martinez Rey, Ph. D.

INTRODUCCIÓN

El aceite de palma reúne varias características importantes que determinan una gran versatilidad y aplicabilidad en varias ramas de la industria; desafortunadamente los aceites vegetales son líquidos a temperatura ambiente y en su forma natural no tienen las propiedades y características adecuadas para ser incorporados en un gran número de alimentos. No existe hasta la fecha una fuente natural que ofrezca grasa vegetal con la consistencia y características adecuadas que le permitan ser usadas en un amplio rango de temperaturas y ampliar sus aplicaciones como por ejemplo en la manufactura de margarinas untadas.

Actualmente es posible producir materiales cuyas características difieran mucho de las grasas naturales pero que están diseñados para determinados fines específicos. Esto da al fabricante de productos finales, la posibilidad de emplear un espectro amplio de materias primas alternativas que se distinguen por su precio, resistencia a la oxidación, palatabilidad, comportamiento frente a la cristalización, propiedades nutricionales, etc. Debido a esto existe un interés permanente en estudiar las modificaciones a efectuar en los materiales grasos para ampliar las posibilidades de su aplicación. La hidrogenación de aceites vegetales es una operación industrial de empleo frecuente, que brinda a la industria nuevas aplicaciones en el campo de los alimentos gracias a la solidificación de la grasa vegetal y a la modificación de sus propiedades.

Hoy en día la hidrogenación de grasas y de aceites en la industria de alimentación se realiza casi de forma exclusiva con catalizadores de níquel por su bajo costo, en comparación con otros metales, y por su buena actividad catalítica. Sin embargo, por la alta toxicidad de esos catalizadores, el estudio de catalizadores soportados basándose en metales distintos del níquel como por ejemplo el paladio, presenta un importante interés industrial.

Es de gran interés estudiar el proceso de hidrogenación desde el punto de vista experimental. Se escogieron unas condiciones adecuadas de operación, se evaluaron diferentes tamaños de gránulo de catalizador, diámetros de 1180 μm y 180 μm . Se analizó su influencia en la cinética de la reacción involucrada, así obtuvimos el máximo tamaño de catalizador a utilizar que garantice limitaciones difusionales internas despreciables por medio del método de Weisz-Pratter, haciendo posible el cálculo de parámetros cinéticos verdaderos, como la energía de activación y el orden de reacción.

Teniendo en cuenta que otras condiciones de operación pueden afectar la cinética de las reacciones de hidrogenación de aceites, se analizara también el efecto de las variables: presión de hidrógeno, temperatura y concentración de catalizador en el comportamiento de la velocidad de reacción.

Las grasas hidrogenadas obtenidas presentan curvas de porcentajes de sólidos apropiados para la industria alimentaria, además de analizar el grado de hidrogenación de los diferentes ácidos grasos presentes en el aceite, estos factores dependen de variables como temperatura, presión de hidrógeno y concentración de catalizador.

1. GENERALIDADES

1.1 GRASAS Y ACEITES

Tradicionalmente se llama grasas y aceites a una clase bien definida de materiales lipídicos producidos por algunas plantas y animales. Estas grasas y aceites se obtienen generalmente por prensado con posterior extracción con solvente y tienen las características de ser solubles en la mayoría de disolventes orgánicos e insolubles en agua.

La fuente más abundante de grasa y aceite vegetal está presente en la semilla de plantas anuales como la soya, algodón, maíz, cacahuete, y ajonjolí entre otros. Un segundo origen del aceite vegetal son las frutas y almendras como el coco, la palma, la almendra de palma (o palmiste) y la oliva. Entre las fuentes animales más importantes se tienen los extraídos del tejido adiposo del ganado bovino, porcino y el de pescado.

La gran versatilidad física y química que presentan las grasas y aceites ha permitido el desarrollo de grandes industrias a raíz de los productos y subproductos que se generan, tanto de carácter comestible como no comestibles. La oleína y la estearina son productos de tipo comestibles que se obtienen de los aceites y grasas, y son materias primas para la elaboración de aceites de frituras, margarinas y mantecas. En la industria de los no comestibles, las grasas y aceites provee una gama de productos como son los jabones y los llamados oleoquímicos. Los jabones son generalmente sales sódicas de ácidos grasos de cadena largas, principalmente subproductos de la refinación de grasas y aceites. Los oleoquímicos básicos y sus derivados tienen amplio rango de aplicaciones tales como la producción de surfactantes, cosméticos, productos de aseo personal, productos farmacéuticos y otras especialidades químicas.

El 95% de las grasas y aceites están constituidos principalmente por triacilglicéridos o simplemente triglicéridos. También se encuentra una gran variedad de compuestos químicos en pequeñas proporciones llamados componentes minoritarios como son los monoglicéridos y diglicéridos, ácidos grasos libres, fosfátidos, esteroides, tocoferoles, colorantes, alcoholes grasos, vitaminas

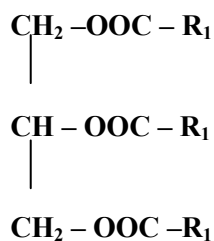
liposolubles y otras sustancias. Por consiguiente, los aceites y los cuerpos grasos utilizados en la industria experimentarán previamente una refinación con el fin de eliminar estos componentes.¹

1.1.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA

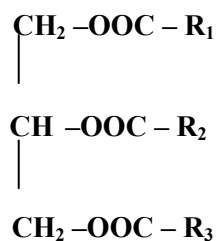
1.1.1.1 TRIGLICÉRIDOS

Un triglicérido se compone de glicerol y ácidos alifáticos de cadenas largas saturadas y no saturados llamados ácidos grasos. Cuando todos los ácidos grasos de un triglicérido son idénticos se le denomina “simple”. Sin embargo los triglicéridos más comunes son los “compuestos”, en los que dos o tres residuos diferentes de ácidos grasos están presentes en la molécula. Las características físicas y químicas de los triglicéridos dependen fundamentalmente del tipo, la concentración y la forma de distribución de sus ácidos grasos en las tres posiciones.²

La estructura básica de los triglicéridos es la siguiente:



Triglicérido simple.



Triglicérido compuesto.

Los radicales ácidos además de ser la porción más pesada de la molécula constituye la parte más reactiva de la misma. Los más comunes contienen cadenas de carbonos con longitudes entre 10 y 20 átomos de carbonos y hasta cuatro dobles enlaces. Los ácidos grasos que predominan en grasas y aceites se pueden ver en la tabla 1.

Símbolo	Nombre común	Símbolo	Nombre común
C12:0	Laúrico	C-18:1	Oleico
C14:0	Mirístico	C-18:2	Linoleico
C-16:0	Palmítico	C-18:3	Linoléico
C-18:0	Estearico	C-20:0	Araquídico

Tabla 1. Ácidos grasos predominantes en el aceite de palma.

Los triglicéridos que poseen ésteres de ácidos grasos saturados tienen mayor estabilidad química que los triglicéridos que contienen gran cantidad de ésteres de ácidos grasos insaturados. La reactividad de los triglicéridos que contienen ésteres de ácidos grasos insaturados depende del número y posiciones de los dobles enlaces, siendo más reactivos aquellos que presentan efectos de conjugación.

1.1.1.2 MONOGLICÉRIDOS Y DIGLICÉRIDOS

Los monoglicéridos y diglicéridos son mono y diésteres de ácidos grasos y glicerol. Estos compuestos representan una fracción muy pequeña de los constituyentes de las grasas y de los aceites; de hecho cuando se encuentran en una proporción mayor que la normal es indicación de una posible hidrólisis de los triglicéridos y la consecuente liberación de ácidos grasos. Ambos son importantes agentes emulgentes ya que poseen una parte hidrófoba y otra hidrófila y se emplean frecuentemente en alimentación con este propósito. Comercialmente se produce por una reacción de esterificación directa entre el glicerol y los ácidos grasos o por medio de transesterificaciones entre grasas y glicerol.³

1.2 ACEITE DE PALMA

La palma de aceite es una planta tropical propia de climas cálidos que crece en tierras por debajo de los 500 metros sobre el nivel del mar. Su origen se ubica en el golfo de Guinea en el África occidental. De ahí su nombre científico, *Elaeis guineensis*, y su denominación popular es palma africana de aceite. Del fruto de esta palma se obtienen dos tipos de aceites, el aceite de palma el cual se extrae de la pulpa o pericarpio, y el aceite de palmiste que se extrae de la nuez del fruto. La producción mundial de aceite de palma se calcula en más de 23 millones de toneladas métricas. Los principales países productores son: Malasia, Nigeria, Zaire, Costa de Marfil, Colombia, y otros países suramericanos.

El aceite crudo de palma posee un color rojo-anaranjado oscuro, tiene una consistencia intermedia entre los aceites completamente líquidos y los sólidos, de manera que a temperatura ambiente (25-27°C) se le observa una apariencia como de “lodo” por la presencia simultánea de triglicéridos sólidos mezclados con triglicéridos líquidos.⁴ Los componentes más comunes se pueden ver en la tabla 2.

ACIDO GRASO	ACEITE DE PALMA	OLEÍNA DE PALMA	ESTEARINA DE PALMA	MEDIA DE PALMA
C 12:0	0.2	0.2	0.1-0.6	0.1
C 14:0	1.1	1.0	1.1-1.9	0.8
C 16:0	44.0	39.8	47.2-73.8	52.8
C 16:1	0.1	0.2	0.0-0.2	-
C 18:0	4.5	4.4	4.4-5.6	6.7
C 18:1	39.2	42.5	15.6-37.0	34.7
C 18:2	10.1	11.2	3.2-9.8	3.9
C 18:3	0.4	0.4	0.1-0.6	0.1
C 20:0	0.4	0.4	0.1-0.6	0.5
INDICE DE YODO	53.3	58	21.6-49.4	35.6
PUNTO DE FUSIÓN	32-38	14-21.6	44.5-56.0	33.0

*Tabla 2. Composición en ácidos grasos de los productos del aceite de palma.
Tomado de Food Technology, Vol. 40 (9), 1986 72-79 p.*

Cuando el aceite de palma se enfría lentamente por debajo de los 20°C, los triglicéridos con punto de fusión más alto que la temperatura de enfriamiento cristalizan formando grandes cristales que pueden retirarse fácilmente por filtración de la parte líquida. Este proceso se conoce como fraccionamiento del aceite y se hace típicamente con el aceite de palma para obtener dos fracciones: una sólida a temperatura ambiente (estearina de palma) y otra líquida a la misma temperatura oleína de palma). Hay una tercera fracción que puede obtenerse con un doble fraccionamiento (media de palma), que posee características que oscilan entre la oleína y la estearina. Cada una de estas fracciones tiene distintas propiedades físicas y químicas, razón por la cual tiene aplicaciones especiales en la industria de alimentos.⁴

1.3 HIDROGENACIÓN

La hidrogenación se utiliza ampliamente en los laboratorios y en los procesos industriales. En los laboratorios se emplean en síntesis química como base para muchos procedimientos analíticos, y

como herramienta de investigación en la identificación y determinación de la estructura de compuestos orgánicos. En los procesos industriales se aplica en síntesis de amoníaco, metanol, combustibles líquidos, compuestos oxigenados, aceites vegetales hidrogenados y una gran variedad de compuestos orgánicos. Además se usa en un gran número de procesos del petróleo y en la hidrogenación del carbón para la producción de combustibles.^{5,6}

El advenimiento de técnicas de procesamiento químico y físico provee a la industria la capacidad de modificar una o varias de las propiedades fisicoquímicas u organolépticas de una grasa o aceite. Con algunas excepciones los aceites vegetales en su forma natural no tienen las propiedades y características adecuadas para ser incorporadas en un gran número de alimentos. Algunas de las razones son: su falta de sabor, su consistencia inapropiada y un alto contenido de grupos difíciles de digerir.

Adicionalmente, debido a su alta concentración de dobles enlaces los aceites al natural fácilmente se oxidan en el aire produciendo un sabor ácido, o como comúnmente se expresa, el aceite se vuelve rancio. Para evitar esto se hace necesaria una modificación que los torne sólidos en un amplio rango de temperaturas. Los métodos más usados para esta modificación de las características físicas de aceites son: la hidrogenación, el fraccionamiento, la interesterificación y el mezclado.⁷

Entre los métodos más utilizados en la modificación de la consistencia de aceites, la hidrogenación es el proceso industrial más ampliamente usado. Este proceso posee una versatilidad inherente que hace posible la producción de productos con características de plasticidad y comportamiento térmico específico.

La composición y propiedades fisico-químicas de las grasas hidrogenadas dependen del grado de hidrogenación de los aceites usados como materias primas, generalmente aceites con alto contenido de ácidos grasos insaturados. El aceite de soya, por ejemplo contiene aproximadamente 80% de ácidos mono y polinsaturados, y por lo tanto presenta un punto de fusión bajo y una estabilidad oxidativa inadecuada para algunas aplicaciones en alimentos. Entonces el proceso de hidrogenación de esta materia prima posibilita el cambio de sus características volviéndolo adecuado para la industria productora de chocolates, helados, panes, etc.

En el caso de los aceites, la reacción de hidrogenación consiste en la adición de hidrógeno en los dobles enlaces de los ácidos grasos insaturados en presencia de un catalizador metálico originando su saturación. En el contacto con el catalizador algunos enlaces pueden adquirir la configuración cis o trans. Esto crea efectivamente una nueva estructura molecular que resulta en un material más duro o rígido, de allí el cambio de un líquido a una sustancia semi-sólida o sólida. Esta reacción aparentemente simple, es en realidad una reacción muy compleja que incluye otras reacciones paralelas.⁸

Los siguientes son ejemplos de ácidos grasos compuestos de una cadena de 18 átomos de carbono.

Ácido esteárico	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{16} - \text{COOH}$
Ácido oleico	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{CO}_2\text{H}$
Ácido linoléico	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_4 - (\text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2)_2 - (\text{CH}_2)_6 - \text{CO}_2\text{H}$

De estas fórmulas químicas se observa que el número de dobles enlaces va disminuyendo del ácido linoléico al oleico, hasta llegar al esteárico que está completamente saturado. Con productos de alto grado de insaturación (dobles enlaces) como los que contiene el ácido linoléico se tiene una oxidación muy rápida (rápidamente se oscurece y se arrancia) por lo que es necesario disminuir su concentración. Con productos que contengan poco grado de insaturación como el esteárico, el punto de fusión es tan alto que se solidifica a temperatura ambiente y por lo tanto será más apropiado para producir margarinas. Sin embargo en la margarina el ácido esteárico no es de fácil digestión y es deseable tener adicionalmente ácido linoleico en alguna proporción ya que parece que juega un papel importante en la prevención del colesterol.¹¹ Por lo tanto, dependiendo del producto buscado se debe hacer un ajuste entre los diferentes componentes ácidos de un aceite.

1.3.1 CONDICIONES DE REACCIÓN

Las condiciones experimentales requeridas para la hidrogenación son muy variadas. En muchos casos, las condiciones que pueden ser utilizadas para una hidrogenación están limitadas en alguna forma por la naturaleza del catalizador utilizado y por las especies que van a ser hidrogenadas.

Cuando se hidrogena catalíticamente un aceite vegetal o una fracción del mismo, factores que tienen que ver con el catalizador tales como el método de preparación, el tipo de soporte, las materias primas del catalizador, la proporción de los metales usados, las condiciones de activación y reacción

del catalizador afectan la actividad y selectividad del mismo.¹¹ En especial, la alteración de las condiciones de reacción, tales como la presión y la temperatura pueden afectar severamente la acción del catalizador. Esto se ve claramente cuando un aumento en la presión conlleva a un aumento en la concentración de H₂ y esto a su vez conduce a un aumento de la velocidad de reacción.¹²

1.3.1.1 TEMPERATURA

El efecto de la temperatura sobre la rapidez de la reacción ha sido estudiado para una gran variedad de reacciones de hidrogenación. El efecto exacto observado depende de la naturaleza del sustrato y del tipo de catalizador que se utilice.¹⁸

Las hidrogenaciones son usualmente exotérmicas y cuando la reacción ocurre sola, la temperatura local en la superficie del catalizador puede alcanzar sorprendentemente altos valores. Esto no solo aparta la reacción hacia reacciones alternas sino también conduce al probable deterioro del catalizador por causa de la sinterización, lo cual es un daño de la superficie activa del catalizador debido al exceso de calor.^{16,18}

1.3.1.2 PRESIÓN

El efecto de la presión sobre la rapidez de la reacción es no lineal y depende de la naturaleza de los sustratos y del catalizador utilizado. Usualmente no es ventajoso realizar reacciones a presiones mayores a 34.460 kPa, con la amplia variedad de catalizadores disponibles hoy, la presión rara veces excede de 17.230 kPa. La presión al igual que la temperatura puede afectar la conversión en el equilibrio. La velocidad de reacción generalmente se incrementa por un aumento de presión, debido a la presencia de una fase gaseosa y al aumento de concentración. La presión incrementa la conversión en una reacción de hidrogenación, puesto que hay una disminución en el volumen de reacción a medida que esta procede. Esta es la simple aplicación de la ley de acción de masas o el principio de L'Chatelier's.^{17,18}

1.3.1.3 CATALIZADOR

Puesto que una reacción catalítica ocurre en la interfase fluido sólido, un área de interfase extensa puede ser útil o incluso indispensable para alcanzar una velocidad de reacción significativa. En el caso de muchos catalizadores esta área se debe a una estructura porosa y la superficie de esos poros proporciona el área que se necesita para obtener una velocidad de reacción elevada.¹⁵

Muy pocas hidrogenaciones ocurren en ausencia de algún tipo de catalizador y se conoce como no catalíticas, a ellas se asocia una reacción separada que ocurre simultáneamente en la cual el hidrógeno activo está disponible en pequeñas cantidades. En otros casos, la temperatura de reacción llega a ser tan alta que aparte de la reacción de hidrogenación se alcanzan reacciones pirolíticas o de ruptura.

En la gran mayoría de reacciones de hidrogenación catalítica, la función del catalizador es ayudar a que el hidrógeno gaseoso se combine químicamente con la sustancia capaz de adherir hidrógeno, bajando la energía de activación del proceso sin cambiar el equilibrio.

Normalmente la cantidad de catalizador utilizado para una hidrogenación está entre el 1% y 10% del peso del substrato. Sin embargo reacciones a gran escala requieren una menor cantidad y reacciones en pequeña escala requieren una mayor cantidad a la mencionada anteriormente.¹⁸

1.3.1.3.1 MECANISMO DE LA HIDROGENACIÓN CATALÍTICA

El objetivo general del catalizador es proporcionar un mecanismo tal que permita romper o debilitar los enlaces para formar otros. Un ejemplo simple para ilustrar el mecanismo catalítico es la adición del H₂ a un alqueno para formar alcanos que se representa de la siguiente forma:

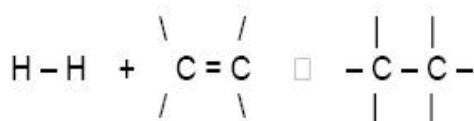


Figura 1. Mecanismo catalítico de hidrogenación.

La reacción, tal como se observa debe incluir el rompimiento del enlace σ de la molécula H-H y del enlace π de C = C seguido de la formación de dos enlaces σ , C-H. Este proceso es exotérmico, una forma para proporcionar esta ruptura antes de formar los enlaces es usando un catalizador. El mecanismo de la reacción catalítica fue propuesto por Horiuty y Polanyi en 1934 para la hidrogenación de dobles enlaces cuyo esquema se muestra en la figura 2.

Según la figura 2, el signo * indica la adsorción del sustrato sobre la superficie del catalizador. Como se observa en el paso 1, el enlace σ de H-H se rompe y es reemplazado por dos enlaces más reactivos M-H. El enlace π del alqueno es debilitado por la adsorción en el paso 2. En el paso 3, un átomo de hidrógeno activado reacciona con la molécula de alqueno adsorbido para producir una molécula en estado “medio hidrogenado”, una fase intermedia, que luego reacciona con otro átomo de hidrógeno activado para formar el alcano. La adsorción es la etapa inicial de todo proceso catalítico en régimen heterogéneo, por eso es importante estudiar con mayor detalle la adsorción superficial y sus implicaciones.

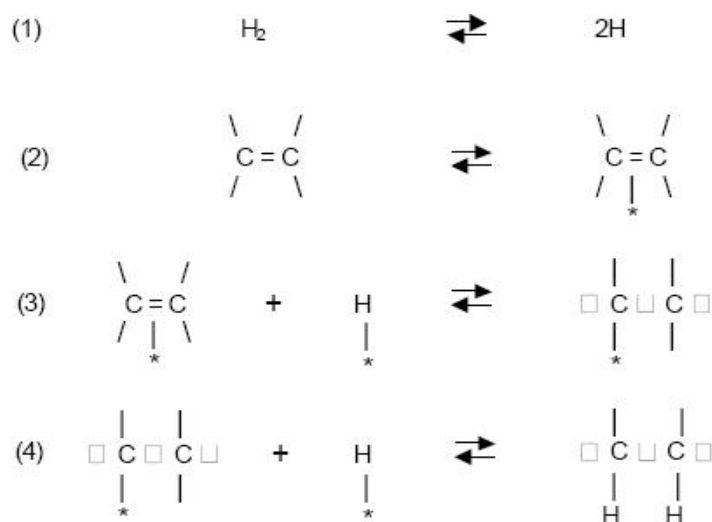


Figura 2. Mecanismo Horiuty y Polanyi para la hidrogenación de enlaces etilénicos.

La adsorción es un fenómeno superficial y energéticamente favorable al formar especies superficiales activas que son las sustancias participantes en el proceso catalítico. Para ello, la reacción debe tener la energía suficiente para romper los enlaces iniciales, reacción endotérmica, esta energía puede provenir de la formación exotérmica del enlace. La ruptura del enlace π del alqueno sigue el mecanismo Chatt-Dewar-Duncanson a través de la formación de un complejo del alqueno con un metal de transición, tal como se muestra en la figura 3 a.

Según este modelo, los electrones π del alqueno son donados a un orbital vacío del átomo metálico sobre la superficie del catalizador. Al mismo tiempo ocurre una retrodonación del enlace desde los orbitales d llenos sobre el catalizador, hacia los orbitales π^* del alqueno. Tanto la donación de los electrones del enlace π y el aumento de la densidad electrónica de los orbitales antienlace π^* sirve para debilitar el enlace π del alqueno.

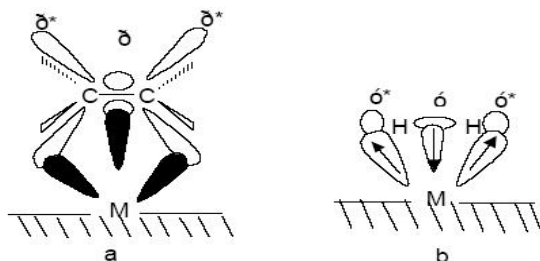


Figura 3. a y b Mecanismo Chatt-Dewar-Ducanson de ruptura $C=C$ y $H-H$

Análogamente la adsorción de hidrógeno ocurre por el mismo mecanismo (figura 3 b), con la diferencia de que ocurre una donación del electrón de enlace a los orbitales vacíos del metal superficial del catalizador y la correspondiente retrodonación de enlace a los orbitales σ^* . Esto produce una ruptura del enlace H-H y la formación de una especie de dihidruro sobre la superficie del catalizador. En el caso del hidrógeno, se dice que la adsorción es disociativa, mientras que la adsorción del alqueno es asociativa ya que el intermediario adsorbido permanece inalterable. Es necesario aclarar que la energía de adsorción debe ser la suficiente para luego conducir las sustancias a la reacción catalítica. Si la energía de adsorción es muy débil, la cantidad de especies adsorbidas puede ser pequeña para sostener la reacción y si es muy grande los intermediarios superficiales no pueden abandonar la superficie y el catalizador se contamina en el transcurso de la reacción.¹⁵

1.4 PASOS DE UNA REACCIÓN CATALÍTICA HETEROGÉNEA

La mayor parte de los procesos de la industria primaria son llevados a cabo a través de reacciones catalíticas heterogéneas. Las reacciones son heterogéneas porque participan en ellas varias fases y son catalíticas porque se involucra la presencia de un catalizador.

El término catálisis heterogénea generalmente se restringe a fenómenos catalíticos que involucran un catalizador sólido y reactivos/productos en fase gas o líquido, a estos fenómenos también se les

conoce como catálisis de contacto. Los mecanismos de este tipo de reacciones típicamente involucran procesos de adsorción y desadsorción (desorción) en la superficie del sólido: ^{15, 19}

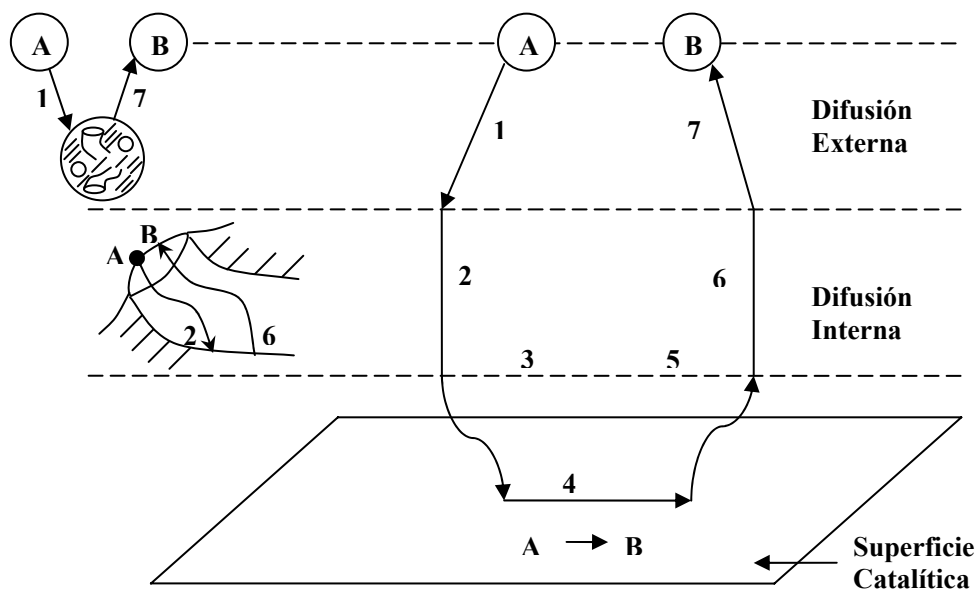


Figura 4. Pasos de una reacción catalítica heterogénea.¹⁵

1. Transferencia de masa (difusión) de los reactivos (especie A) desde el seno del fluido hasta la superficie exterior de la partícula de catalizador.
2. Difusión molecular de los reactivos dentro de los poros (Flujo Knudsen).
3. Adsorción de al menos uno de los reactivos (especie A) en la superficie del catalizador.
4. Reacción en la superficie del catalizador (Esto puede considerarse varios pasos).
5. Desorción de los productos (especie B) especies adsorbidas en la superficie.
6. Transferencia de masa (difusión) del interior de los poros al exterior de la partícula catalizador.
7. Transferencia de masa de los productos hacia el seno del fluido.

En muchos casos nos interesa obtener estimaciones rápidas y aproximadas para determinar cual paso limita la velocidad de una reacción heterogénea.¹⁵

1.4.1 DIFUSIÓN EXTERNA

Cuando este paso es el limitante el sistema no recibe la cantidad de reactivo que puede transformar o bien está saturado de un producto de difusión lenta.

La velocidad de difusión externa esta dado por:

$$r'_A = K_G a (P_A - P_{Ai}) \quad \text{Ec. 1.}$$

$K_G =$ Coeficiente transferencia de masa (mol A/m² Pa)

$a =$ Superficie específica (m²/g de Cat)

$P_{Ai} =$ Presión parcial de A en la superficie (Pa)

$r'_A =$ Velocidad de reacción (mol A/g Cat*s)

Si la reacción fuera líquido-sólido:

$$r'_A = K_L a (C_A - C_{Ai}) \quad \text{Ec. 2.}$$

$K_L =$ Coeficiente transferencia de masa (m/s)

$C_{Ai} =$ Concentración de A en la superficie (mol A/m³)

$r'_A =$ Velocidad de reacción (mol A/g Cat*s)

En estudios cinéticos, generalmente este paso no es controlante pues las condiciones de operación se manipulan, por ejemplo, agitación para operar en un régimen en el que la reacción superficial controle el proceso.

1.4.2 DIFUSIÓN INTERNA

La difusión interna puede ser el paso limitante cuando la reacción superficial es muy rápida, los poros son de diámetro pequeño o los pellets de catalizador son muy grandes. Bajo estas condiciones ocurre un proceso simultáneo de difusión y reacción química.

Para cuantificar este fenómeno se define un factor de efectividad η como:

$$\eta = \frac{r_A \text{ dentro del Pellet}}{r_{AS} \text{ en la superficie}} = \frac{r_A \text{ función}(C_A, T)}{r_{AS} \text{ función}(C_{AS}^S, T_S)} \quad \text{Ec. 3.}$$

$\eta =$ Factor de efectividad

$r_A =$ Velocidad de reacción [mol / s]

Los subíndices s indican que la velocidad r_{As} se evalúa en las condiciones presentes en la superficie exterior del gránulo. La velocidad de reacción real, r_A es la velocidad a la que el reactivo se difunde hacia el interior del gránulo en la superficie exterior.

Si $\eta \rightarrow 1$, entonces la velocidad dentro del pellet es igual a la velocidad en la superficie y el proceso es limitado por la reacción superficial.

En caso contrario, la velocidad dentro del pellet es menor a la velocidad en la superficie y el proceso es limitado por la difusión interna. Para calcular η se debe resolver el problema de difusión-reacción simultáneas en el pellet.^{15, 19}

Para un pellet esférico:

$$D_e \left[\frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_A}{\partial r} \right] - \rho r_A = 0 \quad \text{Ec. 4.}$$

Para una reacción de primer orden

$$r_A = k C_A \quad \text{Ec. 5.}$$

$$D_e \left[\frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_A}{\partial r} \right] - \rho k C_A = 0 \quad \text{Ec. 6.}$$

$$\left[\frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_A}{\partial r} \right] - \frac{\rho k}{D_e} C_A = 0 \quad \text{Ec. 7.}$$

Evaluando en las condiciones de frontera:

$$\text{En } r = R \text{ (superficie)} \rightarrow C_A = C_A^s, T = T^s$$

$$\text{En } r = 0 \text{ (centro)} \quad \frac{\partial C_A}{\partial r} = \frac{\partial T}{\partial r} = 0$$

$$\text{La solución es } \frac{C_A}{C_A^s} = \frac{1}{\lambda} \left[\frac{\text{senh}(\phi \lambda)}{\text{senh}(\phi)} \right] \quad \text{Ec. 8.}$$

$$\text{Donde } \lambda = \frac{r}{R} \quad \text{Ec. 9.}$$

ϕ se conoce como el módulo de Thiele y tiene el siguiente significado físico:

$$\phi = R \sqrt{\frac{k \rho S_A}{D_e}} = \frac{\text{velocidad de reacción}}{\text{velocidad de difusión}} \quad \text{Ec.10.}$$

$\phi = \text{Módulo de Thiele}$ (adimensional)

$k = \text{Constante específica de velocidad}$ [m / s]

$\rho = \text{Densidad de catalizador}$ [g / m³]

$D_e = \text{Difusividad efectiva}$ [m² / s]

$S_A = \text{área superficial por unidad de masa de catalizador}$ [m² / g]

$R = \text{Radio de gránulo}$ [m]

Usando la definición de η Ec. 3.

$$\eta = \frac{\frac{1}{V} \int \lambda^2 \rho r_A d\lambda}{\frac{1}{V} \int \lambda^2 d\lambda} = \frac{3}{\phi^2} (\phi \coth \phi - 1) \quad \text{Ec. 11.}$$

La ecuación 11 es la relación obtenida para calcular el factor de efectividad interno para una reacción de primer orden con gránulo de catalizador esférico.^{15, 19}

Para un pellet en forma de placa plana:

$$\eta = \frac{\tanh(\phi)}{\phi} \quad \text{Ec. 12.}$$

1.4.2.1 CRITERIO DE WEISZ-PRATTER PARA DIFUSIÓN INTERNA

El criterio de Weisz-Pratter utiliza valores medidos de velocidad de reacción $r'_A(\text{obs})$, para determinar si la difusión interna esta limitando la reacción.

Este Criterio se puede deducir si recordamos la Ec. 11.

$$\eta \phi^2 = 3(\phi \coth \phi - 1) \quad \text{Ec. 11.}$$

El miembro izquierdo es el parámetro de Weisz-Pratter

$$C_{WP} = \eta\phi^2 \quad \text{Ec. 13.}$$

Si sustituimos

$$\eta = \frac{-r'_A(\text{obs})}{-r'_{As}} = \frac{\text{Velocidad de reacción observada (real)}}{\text{Velocidad reacción evaluada a } C_{As}} \quad \text{Ec. 14.}$$

$$\phi^2 = \frac{-r'_{As}\rho_c R^2}{DeC_{As}} = \frac{\text{Velocidad reacción evaluada a } C_{As}}{\text{Velocidad de difusión}} \quad \text{Ec. 15.}$$

En la ecuación 13, obtenemos

$$C_{WP} = \frac{-r'_A(\text{obs})}{-r'_{As}} \frac{-r'_{As}\rho_c R^2}{DeC_{As}} \quad \text{Ec. 16.}$$

$$C_{WP} = \eta\phi^2 = \frac{-r'_A(\text{obs})\rho_c R^2}{DeC_{As}} \quad \text{Ec. 17.}$$

Todos los términos de la ecuación 17, se miden o bien se conocen, por lo tanto Podemos calcular C_{WP} .

Si $C_{WP} < 1$ Entonces, no hay limitaciones por difusión y por consiguiente no existe un gradiente de concentración dentro del gránulo.

Si $C_{WP} > 1$ Entonces, la difusión interna limita severamente la velocidad de reacción.

En la figura 5 se muestra una gráfica del factor de efectividad en función del módulo de Thiele.^{15, 19} Para la ecuación 11, en la zona de limitaciones difusionales se observa.

Si $\phi > 2$ entonces $\eta \approx \frac{3}{\phi^2}(\phi - 1)$

Si $\phi > 20$ entonces $\eta \approx \frac{3}{\phi}$

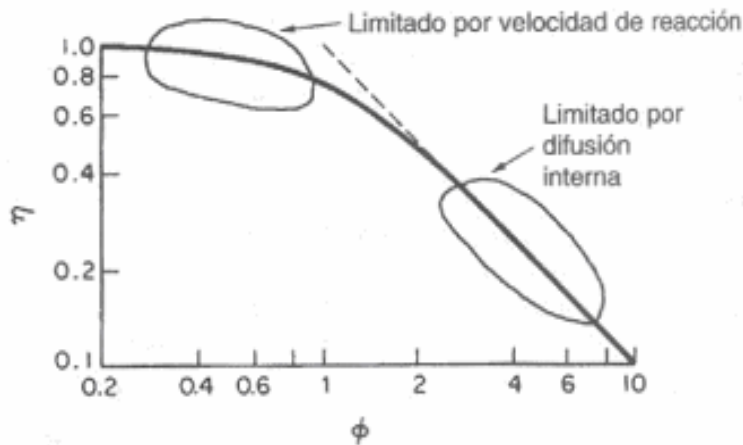


Figura 5. Factor de efectividad en función del modulo de Thiele para reacciones de primer orden.

Hay que estar seguros que los parámetros medibles para el estudio de las variables cinéticas no se encuentren disfrazados o falsificados, por ejemplo podría ser causa de estimar ordenes de reacción adulterados o determinar energías de activación incorrectas, si los datos se toman bajo este régimen, y el reactor se opera bajo un régimen distinto podría haber consecuencias graves, por ejemplo si el tamaño se reduce de modo que la limitaciones por difusión interna se vuelvan insignificantes, el aumento en la energía de activación haría que la reacción fuera mucho mas sensible a la temperatura dando posibilidad a que se den condiciones de reacción desbocadas. Por esta razón el método de Weisz-Pratter es un criterio que se puede deducir para las diferentes cinéticas de reacción con el objetivo de determinar si la difusión interna esta limitando la reacción.

1.5 EL ORDEN DE REACCIÓN

Un reactor por lotes no tiene flujo de entrada de reactivos ni flujo de salida de productos mientras la reacción se este efectuando, la mezcla de reacción es perfectamente homogénea.

El balance de moles de la especie A es entonces

$$-\frac{dN_A}{dt} = -r_A V \quad \text{Ec. 18.}$$

La dependencia de velocidad de reacción $-r_A$ respecto a las concentraciones de las especies presentes, $r = f(C_j)$ se determina en prácticamente todos los casos por observación experimental. Aunque la dependencia funcional podría postularse a partir de la teoría, se requieren experimentos para confirmar la forma propuesta.¹⁵

Una de las formas generales más comunes de esta dependencia es el producto de las concentraciones de las especies individuales que reaccionan, cada una de las cuales se eleva a una potencia. Por ejemplo

$$-r_A = k_A C_A^\alpha C_B^\beta \quad \text{Ec. 19.}$$

Los exponentes de las concentraciones dan pie al concepto de orden de reacción. El orden de una reacción se refiere a las potencias a las que las concentraciones se elevan en la ley de velocidad cinética. En la ecuación 19, la reacción es de orden α respecto al reactivo A y de orden β respecto al reactivo B. El orden global de la reacción, η es

$$\eta = \alpha + \beta \quad \text{Ec. 20.}$$

1.5.1 MÉTODO INTEGRAL

Para determinar el orden de reacción por el método integral, se supone el orden de reacción e integramos la ecuación 18 diferencial que se usa para un sistema batch. Si el orden que supusimos es correcto, la gráfica apropiada de los datos concentración-tiempo (determinada a partir de la integración) será lineal.

Usamos este método cuando tenemos indicios del orden de reacción y se desea evaluar las constantes de velocidad de reacción específicas a diferentes temperaturas y determinar la energía de activación.

Si la reacción es de primer orden (figura 6), la integración del balance de moles y la ley de velocidad combinados.

$$\frac{-dC_A}{dt} = kC_A \quad \text{Ec. 21}$$

En este caso $\alpha = 1$

Con el límite $C_A = C_{A0}$ en $t = 0$ da:

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = kt \quad \text{Ec. 22.}$$

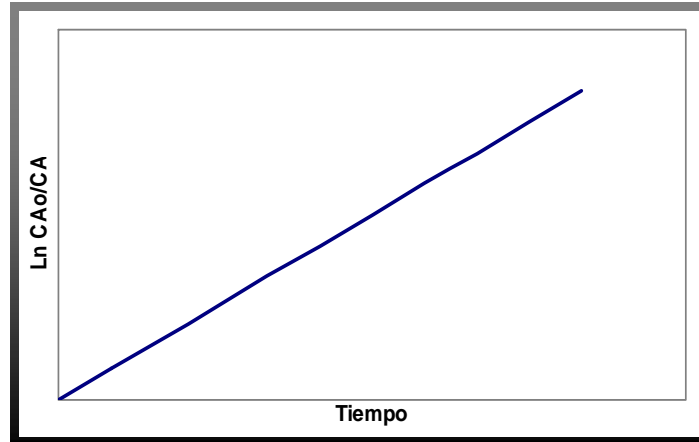


Figura 6. Reacción de primer orden.

Así vemos que la pendiente de una gráfica de $\ln(C_{A0}/C_A)$ en función del tiempo, es lineal, con pendiente k .¹⁵

1.5.2 ENERGÍA DE ACTIVACIÓN

La constante de velocidad de reacción k_A en la ecuación 5 casi siempre depende marcadamente de la temperatura y se relacionan por medio de la ecuación de Arrhenius.

$$k_A(T) = A e^{\frac{-E}{RT}} \quad \text{Ec. 23.}$$

A = Factor Pre exponencial o Factor de Frecuencia

E = Energía de Activación [julio / mol]

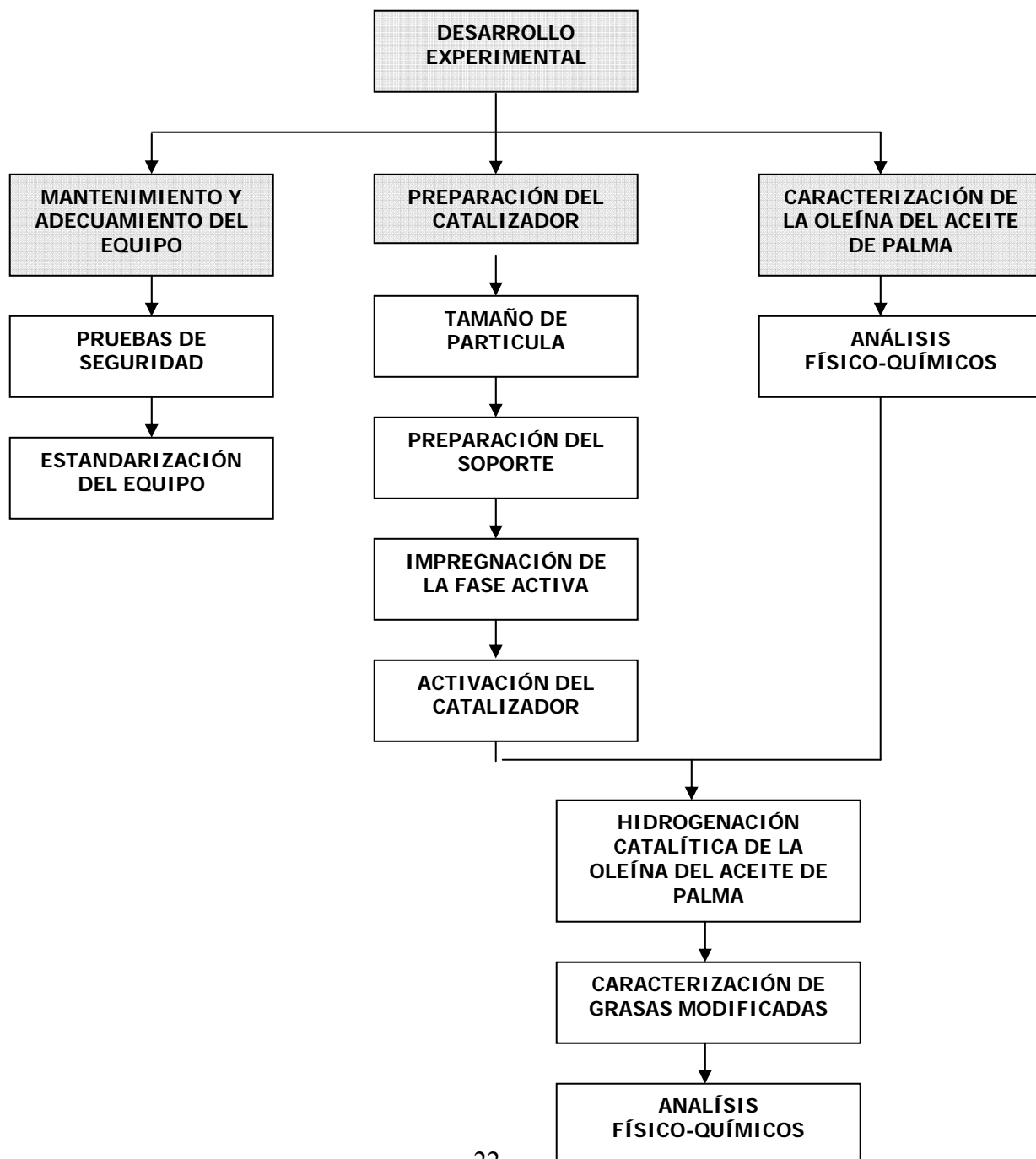
R = Constante de los gases [julio / mol · K]

T = Temperatura Absoluta [K]

La energía de activación se determina efectuando la reacción a varias temperaturas distintas. Después de sacar logaritmo natural de la ecuación 23 puede verse que una gráfica de $\ln(k_A)$ contra $1/T$ es una línea recta cuya pendiente es proporcional a la energía de activación.¹⁵

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta etapa de la investigación se realizó el mantenimiento del equipo, su respectiva adecuación y estandarización, la preparación de catalizadores monometálicos de diferentes tamaños (metal-noble soportados en alúmina) así como la caracterización de la oleína del aceite de palma, tanto en su estado inicial y como grasas modificadas mediante análisis físico-químicos.



2.1 MANTENIMIENTO Y ADECUAMIENTO DEL EQUIPO

Las pruebas de hidrogenación requeridas en esta investigación se llevaron a cabo en un hidrogenador Parr 3911 tipo Shaker. (Anexo 1)

Las superficies externas del equipo se limpiaron con agua y jabón, se realizó un desmontaje para una mejor limpieza y se cambiaron piezas que sufrían desperfectos; en cuanto a la botella se limpió inicialmente con una solución jabonosa y posteriormente con acetona y agua destilada. Terminada la limpieza de cada una de las partes se realizó de nuevo el montaje siguiendo las instrucciones sugeridas por el fabricante del equipo. (Anexo 2)

Se inyectó aire a presión a través del tanque de almacenamiento de hidrógeno válvulas y mangueras con el fin de remover polvo o cualquier material extraño que estuviera presente.

Para una mayor precisión en la toma de lecturas se instaló al equipo un transductor de presión (Vega Bar 14) y un display digital (Shimaden SR1) realizando los respectivos ajustes y sintonización del equipo con el fin de medir y registrar la caída de presión en el tanque de almacenamiento de hidrógeno. (Anexo 3)

2.1.1 PRUEBAS DE SEGURIDAD

Antes de realizar algún tipo de operación en el hidrogenador deben tenerse en cuenta las respectivas normas y precauciones de seguridad tanto para el manejo de hidrógeno como para el manejo del equipo. (Anexos 4 y 5)

2.1.2 ESTANDARIZACIÓN DEL HIDROGENADOR PARR 3911

Este equipo puede ser estandarizado haciendo una corrida preliminar con una cantidad conocida de cualquier componente que pueda reducirse completa y cuantitativamente. La caída de presión por mol de hidrógeno consumido se tomará como base para estimar el progreso de la reacción.

El procedimiento de estandarización consistió en hidrogenar una cantidad conocida de ácido maléico (Carlo Erba, 99%) utilizando el catalizador Pd/Al₂O₃ empleado en las experimentaciones. Luego de esto se registró la caída de presión en el tanque de almacenamiento de hidrógeno. Las moles de ácido maléico empleadas equivalen a las moles de hidrógeno consumido en la reacción. Se usa la caída de presión registrada como base para medir la cantidad de hidrógeno consumido cuando se tratan de otros compuestos.²⁰

Ya que la estandarización del hidrogenador Parr 3911 se realizó a temperatura ambiente, se usó la ecuación 24 para corregir el consumo de hidrógeno a esta condición respecto al consumo obtenido en cada una de las hidrogenaciones efectuadas en esta investigación. Los resultados se presentan en la tabla 3 (capítulo 3).

$$n_{\text{Corregidas}} = n_{\text{Estandarización}} * \frac{T_{\text{Hidrogenación}}}{T_{\text{Estandarización}}} \quad \text{Ec. 24.}$$

n = número de moles

T = Temperatura (K)

2.2 PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR

El catalizador se preparó por el método de impregnación humedad que permite dispersar un agente activo sobre un soporte, la característica de este tipo de impregnación es el “mojado” del sólido con la solución de la sal precursora en el cual se presenta la interacción de los diferentes iones en solución con el soporte.

En el método de impregnación influyen ciertas variables tales como el pH de la solución, la cantidad de sal precursora, el tiempo de impregnación, el tiempo y temperatura de secado y calcinación entre otras.

En la impregnación húmeda, el volumen de agua de la solución impregnante es varias veces mayor que el volumen del poro del soporte, el cual es saturado con esta solución y el soluto es trasferido dentro del soporte solo por medios difusionales. Como el soluto se mueve dentro del espacio poroso del soporte este puede ser absorbido dentro de la pared del poro y la distribución del soluto inmovilizado gobierna la uniformidad del catalizador.²¹

Las condiciones de secado se escogen teniendo en cuenta que cuando la evaporación del agua es muy rápida la concentración de la solución dentro del poro puede exceder la solubilidad y puede precipitar produciendo dispersión pobre. La temperatura de calcinación es una variable decisiva en la preparación de catalizadores, se elimina material extraño, volátil y componentes no deseados, se consigue buena resistencia mecánica y en algunos casos modificaciones estructurales.

2.2.1 TAMAÑO DE PARTÍCULA DEL SOPORTE

Se macera la alúmina obteniéndose los diferentes tamaños de gránulos que son empleados en las reacciones de hidrogenación, para los análisis de los efectos difusionales y reacciones que involucran cambios en las variables temperatura, presión de hidrógeno y concentración de catalizador, se realizó por medio de un proceso de tamizado, empleando diferentes tamices de la serie Tayler, los diámetros promedios de partícula empleados se presentan en la tabla 4 (capítulo 3).²²

2.2.2 PREPARACIÓN DEL SOPORTE

Se utilizó alúmina como soporte para este tipo de catalizadores puesto que reúne las siguientes características: Provee una gran área superficial, actúa como filtro mejorando su superficie específica, permite la dispersión del paladio gracias a su buena reactividad, facilidad de producción y manejo, bajo costo, estabilidad térmica bajo condiciones de reacción y regeneración.²⁵

Para la preparación del soporte de alúmina se usó γ -Al₂O₃ (gama-alúmina) comercial tipo Protocatalyse, en presentación de Pellets de 3.2 mm. La alúmina se sometió a un proceso de secado con una velocidad de calentamiento de 5°C/min desde 25°C hasta 120°C por un periodo de 1 ½ horas y una posterior calcinación a una velocidad de calentamiento de 5°C/min hasta 500°C durante 4 horas, todo esto manteniendo un flujo de aire seco de aproximadamente 100 ml/min.

2.2.3 IMPREGNACIÓN DE LA FASE ACTIVA

La razón fundamental por la cual se utilizó el catalizador de paladio en las reacciones de hidrogenación de la oleína ha sido establecida por las restricciones de operación del reactor, este catalizador es lo suficientemente activo que es capaz de promover la reacción bajo condiciones

relativamente moderadas, temperaturas por debajo de los 75°C y presiones menores a 60 psi. Además este catalizador minimiza la formación de los ácidos insaturados *trans* que en la actualidad presentan un problema desde el punto de vista alimenticio.

Finalmente hasta el momento este catalizador no presenta los serios problemas de mutagenosidad y carcinogenesis que presenta los catalizadores de níquel usados comercialmente.²⁷

El cloruro de paladio es ligeramente soluble en agua, debido a esto se realizaron pruebas para poder disolver completamente la sal precursora en una solución diluida de HCl obteniendo la relación:



La disolución estuvo acompañada de un ligero calentamiento hasta solubilizarse.

El siguiente paso, fue la impregnación del catalizador a partir de la sal precursora cloruro de paladio PdCl₂ (Jonson, 99.5%) por vía húmeda sobre la superficie del soporte de γ -Al₂O₃. La solución permaneció en contacto hasta alcanzar la estabilización de su pH, impregnando el metal noble en un porcentaje determinado. Luego se sometió a un secado al vacío a 50°C y 50 rpm en un Rotoevaporador (Büchi R-124).

Posteriormente el sólido fue secado bajo un flujo de 100 ml/min de aire seco a una velocidad de calentamiento de 2°C/min desde 25°C hasta 120°C; esta temperatura se mantuvo por un periodo de 9 horas. Después el catalizador fue calcinado bajo el mismo flujo de aire seco con una velocidad de calentamiento de 8°C/min hasta 500°C durante 4 horas.

2.2.4 ACTIVACIÓN

La etapa de activación comprende dos pasos, el primero de ellos es un secado del catalizador en flujo de nitrógeno de 100 ml/min a una velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta una temperatura de 120°C por cerca de 1 hora, y el segundo es realmente la activación empleando un flujo de hidrógeno de 100 ml/min con una velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta 400°C; el catalizador se mantuvo a esta temperatura durante 4 horas.

El porcentaje real de metal noble impregnado en el catalizador fue comprobado por espectroscopía de absorción atómica según la norma ASTM D 1971.²³ Se realizó en un espectrofotómetro de absorción atómica marca Perkin Elmer 2380. Los resultados se presentan en la tabla 5 (capítulo 3).

Los gases empleados en las diferentes etapas de la experimentación tienen las siguientes especificaciones:

Aire Sintético Seco (Oxígenos de Colombia) 99.995% pureza, grado AP.

Hidrógeno (Oxígenos de Colombia) 99.995% pureza, grado AP.

Nitrógeno (Oxígenos de Colombia) 99.995% pureza, grado AP.

2.3 CARACTERIZACIÓN DE LA OLEÍNA DE PALMA

Se empleo como materia prima oleína de aceite de palma africana refinada suministrada por Saceites S.A Se realizaron pruebas y análisis físico-químicos con el objetivo de conocer las características y condiciones del aceite antes y después de las hidrogenaciones, estas se realizaron según las normas oficiales ASTM, NTC, AOCS.

Los diferentes análisis se listan a continuación:

- Densidad. Se evaluó por el método del picnómetro de Bingham según la norma ASTM D 1480.²³ empleando un picnómetro aforado, un termómetro y una balanza marca Sartorius. Los resultados se presentan en la tabla 6 (capítulo 3).
- Índice de Refracción. Se evaluó como lo indica la norma ASTM D 1747 y NTC 289 en un refractómetro Cat Fisher Scientific.^{23,24} Los resultados se presentan en la tabla 6 (capítulo 3).
- Índice de yodo. Se realizó por el método de Wijs según las normas NTC 283 y AOCS Cd. 1-25.^{24,26} Los resultados se presentan en la tabla 6 (capítulo 3).
- Composición de ácidos grasos. Se determinó por cromatografía de gases empleando un cromatógrafo serie HP 6890, con un detector de ionización de llama (FID) y una columna DB - WAX Agilent de 30 m x 0,25 mm. I.D, 0,25 μ m, la adquisición y el procesamiento de datos se

efectuó por medio del software Chem-Station 3365-II, según la norma ASTM D 1983 y NTC 5013.^{23,24} Los resultados se presentan en la tabla 7 (capítulo 3).

Para la conversión de los ácidos grasos en sus correspondientes metil-ésteres se emplea KOH como catalizador de acuerdo a un método implementado por el Centro de Desarrollo Tecnológico de Alimentos (C.D.T.A.)

En un tubo de ensayo provisto de tapa, se pesó 0.5 g de aceite, se le adicionan 10 ml de hexano (Aldrich, 95%) agitándolo hasta completa disolución. Posteriormente se adicionaron 200 µl de KOH (Carlo Erba, 98%) 2N en Metanol y se agita vigorosamente durante 1 minuto. La mezcla se dejó hasta el día siguiente con el fin de separar las capas. La capa superior se transfiere a un recipiente de 2 ml y de allí se toman 1 µl los cuales se inyectan directamente al cromatógrafo de gases.

- Porcentaje de sólidos grasos. Se determinó por medio de calorimetría de escaneo diferencial en el equipo Differential Scanning Calorimeter Q-10 (Q Series) TA Instruments, Inc., según la norma ASTM E 793.²³ Las figuras se presentan en el anexo 9.

2.4 HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE LA OLEÍNA DEL ACEITE DE PALMA

2.4.1 EVALUACION DEL METODO WEISZ-PRATTER

Etapas en que se realizaron pruebas donde se experimentaba con los diferentes tamaños de partícula de catalizador bajo unas mismas condiciones de operación, temperatura, presión parcial de hidrógeno, y concentración de catalizador.

2.4.2 ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN EN LA HIDROGENACIÓN DE LA OLEÍNA DEL ACEITE DE PALMA

Etapas en la que se variaron los siguientes parámetros de operación: Temperatura (30°C – 75°C), concentración del catalizador (0% - 3% en peso), y presión parcial de hidrógeno (40 psi – 55 psi). Para cada reacción se tomó un volumen constante de 50 ml de oleína de aceite de palma.

Los pasos de operación del hidrogenador Parr 3911 se listan a continuación.²⁰

* El catalizador y el aceite se colocan en la botella de reacción adicionando primero el catalizador. El volumen total de solución no debe exceder a 2/3 de la capacidad de la botella.

* Se cubre la botella con la manta de calentamiento y luego con la cortina de seguridad; se fija al soporte ajustando las respectivas arandelas sujetadoras.

* El aire que aún permanece en la botella se remueve por evacuación con hidrógeno. La botella se llena con hidrógeno (Oxígenos de Colombia, 99.995%) a 30 ó 40 psi y se purgó al menos tres veces. Se cierra la línea correspondiente a la purga de la botella de reacción y se mantiene cerrada durante toda la hidrogenación.

* Con el tanque lleno a la presión de operación, se abren las válvulas de la botella (V1 y V2) y se lee en el manómetro (M1) la presión inicial en la botella, y en el tanque de almacenamiento, esperando luego de que se haya estabilizado las señales de presión.

* Se enciende el agitador y la manta de calentamiento. Se sigue el progreso de la reacción observando la caída de presión en los manómetros M1 y el transductor, Si se desea una completa hidrogenación se continua agitando hasta que no se produzca una caída de presión apreciable en los manómetros.

* Al finalizar la corrida, se detiene la agitación, se cierran las válvulas de la botella (V1 y V2) se deja que el catalizador sedimente. Cualquier presión residual contenida en la botella y tubo de conexión puede descargarse abriendo la válvula de tres vías (VI) en la parte correspondiente al venteo de gas.

* La botella se remueve y se enfría. Luego se decanta la solución dejando el catalizador en la botella para una segunda reducción o se remueve en un filtro.

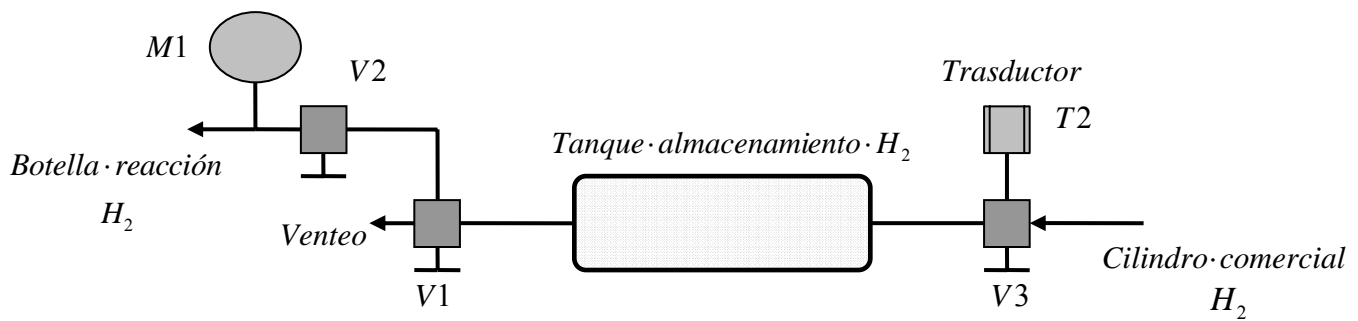


Figura 7. Esquema del reactor Parr 3911.

2.5 ESTUDIO CINÉTICO DE LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN

2.5.1 LIMITACIONES DIFUSIONALES

Las limitaciones por difusión externa en el sistema se eliminan ya que se opera a velocidades de agitación altas para que la resistencia a la transferencia de masa externa fuera insignificante.

Las limitaciones por difusión interna se analizaron por el método de Weisz-Pratter estimando los módulos de Thiele, y los factores de efectividad para los dos experimentos en los que se cambió el tamaño de gránulo de catalizador.

Las experimentaciones se realizaron en un reactor batch que se operó a velocidad de agitación constante; además de condiciones idénticas de operación (temperatura, presión de hidrógeno y concentración de catalizador).

La forma geométrica de los granos de catalizador se tomó como esferas permitiendo una facilidad en el cálculo del factor de efectividad (ecuación 11).

Realizando las siguientes consideraciones matemáticas, se combinaron las ecuaciones 11 y 15 obteniéndose:

$$\frac{-r'_A(\text{obs})R^2\rho_C}{D_e C_{As}} = \eta\phi_1^2 = 3(\phi_1 \coth \phi_1 - 1) \quad \text{Ec. 25.}$$

Usando los subíndices 1 y 2 para denotar las pruebas experimentales y realizando el cociente entre ellas se obtuvo:

$$\frac{-r'_{A2} R_2^2}{-r'_{A1} R_1^2} = \frac{\phi_{12} \coth \phi_{12} - 1}{\phi_{11} \coth \phi_{11} - 1} \quad \text{Ec. 26.}$$

Los términos ρ_c , D_e , y C_{As} se cancelan ya que las pruebas experimentales se efectuaron en condiciones idénticas de operación.

Ahora obteniendo el cociente del módulo de Thiele, ecuación 10 para las pruebas 1 y 2 se llegó a:

$$\frac{\phi_{11}}{\phi_{12}} = \frac{R_1}{R_2} \quad \text{Ec 27.}$$

De esta manera y con las velocidades de reacción para los diferentes experimentos además del radio de partícula de cada catalizador se realizó el estudio para conocer el diámetro de partícula en el que la reacción de hidrogenación de la oleína del aceite de palma no presente limitaciones por difusión interna.¹⁵

2.6 CARACTERIZACIÓN DE LAS GRASAS MODIFICADAS

Se realizaron análisis de composición de ácidos grasos, y porcentaje de sólidos a las grasas hidrogenadas, estos procedimientos están descritos en la etapa de caracterización de la oleína del aceite de palma (capítulo 2).

3. ANALISIS DE RESULTADOS

3.1 ESTANDARIZACIÓN DEL HIDROGENADOR PARR 3911

La estandarización se llevó a cabo de la siguiente manera: se pesaron 5.8 g de ácido maleíco (0.05 moles) que se disolvieron en 75 ml de etanol absoluto (Carlo Erba 98%). Se empleo 0.5 g de catalizador Pd/Al₂O₃, y la reacción prosiguió hasta que los registros del transductor y el manómetro permanecieron constantes. Las condiciones de operación fueron:

Condiciones de Operación	
Presión de hidrógeno	480.43 kPa
Temperatura	298 K
Agitación	1725 rpm

En la tabla 3 se presentan los resultados de la reacción de estandarización para cada una de las etapas experimentales. La estandarización 2 y 3 corresponde a estandarizaciones hechas en las etapas de evaluación del método Weisz-Pratter y al estudio de las variables de operación respectivamente.

Estandarización 1		Estandarización 2		Estandarización 3	
t (min)	Presión (psi)	t (min)	Presión (psi)	t (min)	Presión (psi)
0	56,5	0	56,6	0	55
10	55	10	55	10	53,4
20	53,5	20	53,5	20	51,9
30	52,8	30	52,9	30	51,3
40	52,2	40	52,3	40	50,7
50	52,2	50	52,2	50	50,6
60	52,2	60	52,2	60	50,6
70	52,2	70	52,2	70	50,6
80	52,2	80	52,2	80	50,6

Tabla 3. Datos experimentales de la estandarización del hidrogenador Parr 3911.

Durante la estandarización del hidrogenador Parr 3911, se obtuvo una caída de presión en el tanque de almacenamiento de hidrógeno. Se observó una caída de 4.3 psi que corresponde a un consumo de 0.05 moles de hidrógeno, esto se debe a la relación 1:1 presente en la estequiometría de la reacción de estandarización, la cual es:



$$\Delta P = 4.3 \text{ psi} \quad \longleftrightarrow \quad 0.05 \text{ moles de H}_2$$

Con base a la caída de presión experimental mostrada en la tabla 3, se calcularon los consumos de moles de hidrógeno para cada una de las hidrogenaciones de la oleína del aceite de palma africana.

En esta etapa además se comprobó un correcto montaje y funcionamiento del equipo, cumpliendo las respectivas normas de seguridad y evaluación de fugas.

3.2 TAMAÑO DE PARTÍCULA DEL SOPORTE

En la tabla 4 se muestran los diámetros de partícula promedio empleados en las reacciones de hidrogenación de la oleína del aceite de palma.

Malla Tayler	Diámetro promedio (μm)
16	1180
80	180
200	75

Tabla 4. Relación de diámetros de partículas.

3.3 IMPREGNACIÓN DE LA FASE ACTIVA

Se realizaron los cálculos para conocer la cantidad de catalizador a preparar para las reacciones de hidrogenación, estandarización, pruebas de absorción atómica y un estimativo de pérdidas de material, en el que el porcentaje de paladio en el catalizador fuera del 2.0% (% en peso). Al inicio

de la impregnación el pH de la solución era de 3.3; este proceso duro cerca de 18 horas hasta que el pH permaneció constante a un valor de 5.5. Estos valores fueron muy aproximados a las diferentes preparaciones realizadas de catalizadores.

El proceso de secado y calcinación se efectuó para eliminar el agua que pueda contener el catalizador y obtener el respectivo óxido de paladio PdO/Al₂O₃. El catalizador se almacenó en un desecador hasta su empleo en la etapa de experimentación. Se realizaron análisis de absorción atómica para comprobar el porcentaje de metal noble en el catalizador.

En la tabla 5 se presentan los resultados del porcentaje de paladio real y teórico presentes en los catalizadores, para las diferentes etapas experimentales.

% Pd Teórico	% Pd Real	Etapas Experimentales
2.0	1.95	Estandarización
2.0	1.97	Evaluación Método Weisz-Pratter
2.0	1.91	Estudio de variables P, T, C

Tabla 5. Contenido de metal noble en el catalizador (% en peso)

Los resultados de esta tabla nos permite asegurar que los porcentajes de paladio reales presentados se acercan bastante a los porcentajes de paladio teórico esperados.

3.4 CARACTERIZACIÓN DE LA OLEÍNA DEL ACEITE DE PALMA

La oleína del aceite de palma africana suministrado por C.I. Saceites S.A. presentó las siguientes propiedades físicas y organolépticas, como se muestran en la tabla 6.

Aspecto		
Líquido claro, brillante y translucido a temperatura ambiente, libre de partículas extrañas.		
Color y olor		
Ligeramente amarillo, brillante, neutro.		
Densidad de la Oleína (g/ml)	Índice de Refracción	Índice de Yodo
0.927	1.464	56 – 59

Tabla 6. Propiedades físicas y organolépticas de la oleína del aceite de palma africana.

La tabla 7 muestra la composición de los diferentes ácidos grasos presentes en la oleína del aceite de palma.

Ácido Graso	Número de carbonos	Porcentaje (% en peso)
Ácido Láurico	C 12:0	0.30
Ácido Mirístico	C 14:0	1.00
Ácido Palmítico	C 16:0	39.2
Ácido Esteárico	C 18:0	4.30
Ácido Oleico	C 18:1	43.4
Ácido Linoleico	C 18:2	10.8
Ácido Linoleico	C 18:3	-
Ácido Araquídico	C 20:0	0.30

Tabla 7. Composición de ácidos grasos, oleína del aceite de palma.

Los análisis realizados anteriormente mostraron gran concordancia con las características de la oleína del aceite de palma encontradas en la literatura.

La oleína de palma en su estado inicial y a temperatura ambiente no presentó turbidez por lo que no se realizó su caracterización en el contenido de sólidos grasos.

3.5 HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE LA OLEÍNA DEL ACEITE DE PALMA

3.5.1 EVALUACIÓN DEL MÉTODO DE WEISZ-PRATTER

En esta etapa se realizaron las experimentaciones de hidrogenación de la oleína de palma usando los diferentes tamaños de partículas de catalizador y bajo unas mismas condiciones de operación:

Condiciones de Operación	
Volumen de Aceite	50 ml
Presión de hidrógeno	480.43 kPa
Temperatura	343 K
Concentración de catalizador	4% (% en peso)
Agitación	1725 rpm

Las condiciones de operación se mantuvieron hasta que la hidrogenación fue total; es decir hasta que no hubo cambio de presión en el tanque de almacenamiento de hidrógeno. Posteriormente se realizaron los cálculos relacionados con el consumo de moles de hidrógeno en cada experimento, teniendo en cuenta la relación obtenida en la estandarización del equipo y su corrección con la temperatura (ecuación 24).

En la tabla 8 se muestra el consumo de moles de hidrógeno para los diferentes tamaños de catalizador

Diámetro promedio (µm)	Moles consumidas de H₂	Tiempo de reacción (min)
1180	0.11219	960
180	0.11910	60

Tabla 8. Moles consumidas de hidrógeno, evaluación del método Weisz-Pratter.

Se observó que para el tamaño de catalizador de diámetro de 1180 µm este requiere de mayor tiempo de reacción, en comparación con el catalizador de diámetro de 180 µm, además se aprecia que estas dos reacciones tienen un consumo de moles de hidrógeno similar.

La velocidad de reacción se obtuvo al calcular el cambio del número de moles consumidas de hidrógeno respecto al tiempo, en un reactor batch a volumen y temperatura constante (ecuación 18), para la etapa inicial de reacción. Para obtener la derivada $\frac{dN}{dt}$ se empleó el método de ajuste de datos por diferenciación de un polinomio empleando la herramienta Pfyco (programa de ajuste de datos Hewlett-Packard) obteniendo correlaciones bastante aproximadas. La cantidad correspondiente de catalizador en las pruebas preliminares con relación a la carga de aceite fue de 4.0% en peso equivalente a 1.854 g de catalizador.

La tabla 9 presenta los resultados de las velocidades de reacción calculados para los diferentes tamaños de catalizador.

Diámetro Promedio (μm)	Velocidad medida (mol H_2 / g cat * s)	Radio de gránulo (m)
1180	4,7866E-06	0,00059
180	1,8432E-05	0,00009

Tabla 9. Velocidades de reacción, evaluación del método Weisz-Pratter.

La figura 8 muestra el consumo de moles de hidrógeno respecto al tiempo de reacción para los diferentes diámetros de catalizador

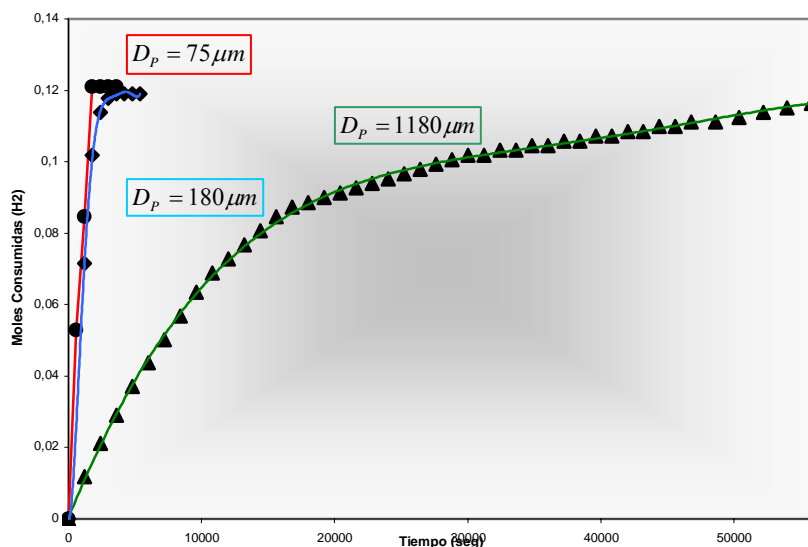


Figura 8. Moles consumidas de hidrógeno en la reacción de hidrogenación, evaluación método Weisz-Pratter

Los posibles efectos difusionales presentados en la reacción de hidrogenación de aceites se desarrollaron según las simplificaciones presentadas anteriormente (estudio cinético de la reacción de hidrogenación capítulo 2).

Con la relación de los cocientes de los módulos de Thiele (ecuación 27) se obtuvo:

$$\phi_1 = 6.55\phi_2$$

Reemplazando los datos de velocidad de reacción, radios de partículas de catalizador (tabla 9), en la ecuación 26 se calcularon los módulos de Thiele, factores de efectividad y parámetros de Weisz-Pratter para cada uno de los tamaños de catalizador, como se pueden apreciar en la tabla 10.

Diámetro Promedio (μm)	Módulos de Thiele (ϕ)	Factor de efectividad (η)	Parámetro Weisz-Pratter (C_{WP})
1180	13.11	0.21	36.0
180	2.0	0.80	3.22

Tabla 10. Módulos de Thiele y factores de efectividad, evaluación del método Weisz-Pratter.

Como se aprecia en la figura 5 (capítulo 1) las reacciones de hidrogenación realizadas para ambos tamaños de catalizador presentan efectos difusionales; además el parámetro de Weisz-Pratter no cumple con la condición $C_{WP} < 1$, lo cual hace que la difusión interna limite severamente la velocidad de reacción.

Con el fin de eliminar los efectos difusionales fue necesario calcular un tamaño de partícula máximo y así eliminar el control por difusión interna. Se consideró un factor de efectividad apropiado de $\eta = 0.95$. Con este valor se manejaron las ecuaciones 11 y 27, obteniendo un módulo de Thiele y radio de partícula que se presentan en la tabla 11.

Módulo de Thiele	Diámetro promedio (μm)	Radio de partícula (m)
0.90	81	0,0000405

Tabla 11. Módulo de Thiele, sin efectos difusionales.

Este resultado indica el máximo tamaño de partícula de catalizador a utilizar en las reacciones de hidrogenación de la oleína del aceite de palma.

Con el fin de comprobar los resultados dados anteriormente se procedió a realizar una prueba experimental con un nuevo tamaño de partícula menor de 81 μm . El tamaño utilizado fue de 75 μm , ya que este fue de fácil medición usando la malla 200 de la serie Tayler.²²

En la tabla 12 se muestra el valor de la velocidad de reacción calculado para el catalizador de diámetro de 75 μm .

Diámetro Promedio (μm)	Velocidad medida ($\text{mol H}_2 / \text{g cat} \cdot \text{s}$)	Radio de gránulo (m)
75	1,62044E-05	0,0000375

Tabla 12. Velocidad de reacción, diámetro máximo de partícula.

Con los datos reportados en la tabla 12, se hizo un manejo matemático similar al de las reacciones iniciales. La tabla 15 muestra los valores de modulo de Thiele, factores de efectividad y los parámetro de Weisz-Pratter para los tamaños de catalizador de diámetro 1180 μm y 75 μm .

Diámetro Promedio (μm)	Módulos de Thiele (ϕ)	Factor de efectividad (η)	Parámetro Weisz-Pratter (C_{WP})
1180	10.9	0.25	29.7
75	0.97	0.94	0.88

Tabla 13. Módulos de Thiele y factores de efectividad, diámetro máximo de partícula.

Se comprobó que el nuevo tamaño de partícula, 75 μm no presenta limitaciones por difusión interna, de acuerdo al criterio de Weisz-Pratter. Por consiguiente el gradiente de concentración dentro del gránulo es despreciable y por lo tanto las cinéticas reportadas con esta condición se considerarían cinéticas verdaderas y no falsificadas que disfrazarían el verdadero orden de reacción.

Este criterio es fundamental para la preparación de catalizadores en las posteriores reacciones de hidrogenación de la oleína del aceite de palma. El cálculo del orden de reacción para los tres diferentes tamaños de catalizador se analizo por el método integral descrito anteriormente. La única variable medida durante el tiempo de reacción fue la presión de hidrógeno, por lo tanto se la concentración se expreso en términos de la presión total.

Para el caso de un reactor batch a volumen constante la presión total es directamente proporcional a la concentración de hidrógeno en la fase gaseosa mediante la ecuación de estado que en este caso es la de gases ideales.

$$C_{H_2} = \frac{P_{Total}}{RT} \quad \text{Ec. 28.}$$

Se supuso que el orden de reacción es de uno ($\alpha = 1$); manejando las ecuaciones 28 y 21 e integrando se obtuvo:

$$\text{Ln} \left(\frac{P_o}{P} \right) = kt \quad \text{Ec. 29.}$$

Para los diferentes tamaños de catalizador el logaritmo de (P_0/P) fue graficado como función del tiempo de hidrogenación de la oleína del aceite de palma como se muestran en las figuras 9, 10, 11.

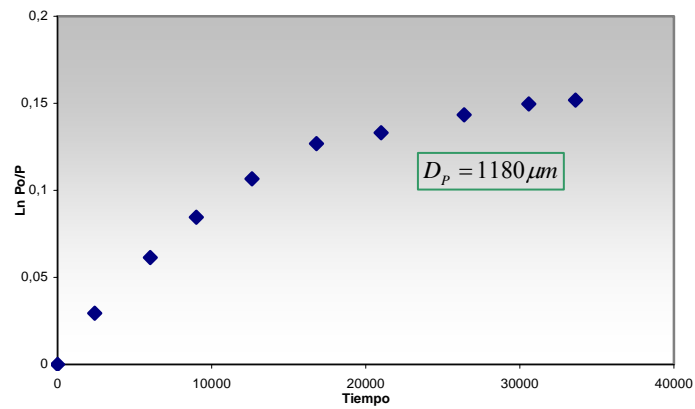


Figura 9. Datos procesados para el orden de reacción, $D_p = 1180 \mu m$.

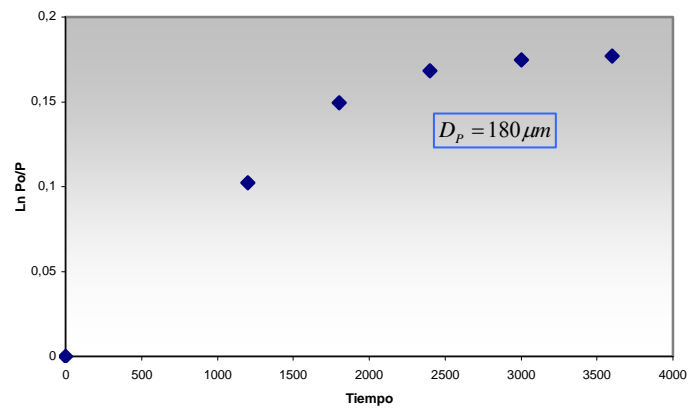


Figura 10. Datos procesados para el orden de reacción, $D_p = 180 \mu m$.

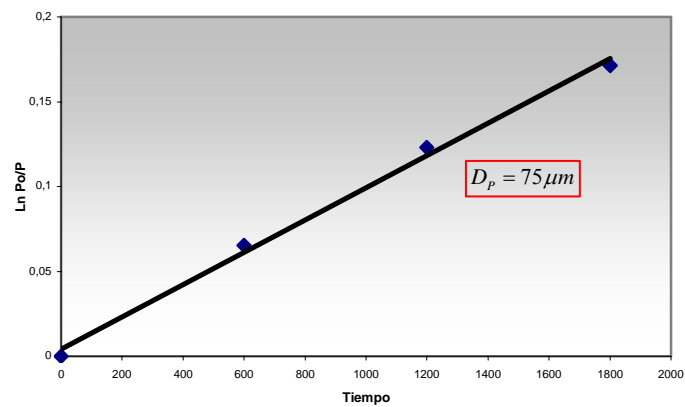


Figura 11. Datos procesados para el orden de reacción, $D_p = 75 \mu m$.

Estas figuras muestran que para los tamaños de catalizador de diámetro 1180 μm y 180 μm la reacción esta limitada por difusión dentro del gránulo, es decir reportan una cinética falsificada que se observa en la falta de linealidad de la graficas 9 y 10. Además se puede observar que para el tamaño de catalizador de diámetro 75 μm la tendencia es lineal, (factor de correlación = 0.9955) y lo cual nos comprueba que este tamaño no presenta limitaciones difusionales. Así concluimos que la reacción de hidrogenación sigue una cinética de primer orden.

3.5.2 ESTUDIO DE VARIABLES DE OPERACIÓN EN LA HIDROGENACIÓN DE LA OLEÍNA DEL ACEITE DE PALMA

En esta etapa se realizaron las experimentaciones de hidrogenación parcial de la oleína del aceite de palma. Para estudiar el efecto de la variación de la temperatura, concentración de catalizador y presión de hidrógeno, se efectuaron los experimentos mostrados en la tabla 14, además se muestran los resultados del consumo de hidrógeno obtenido para cada una de las reacciones ajustándose respectivamente con la ecuación 24.

Experimento	Presión (psi)	Concentración catalizador (% en peso)	Temperatura (°C)	Consumo de H ₂ (moles)
H1	55	3.0	75	0,05291985
H2			55	0,03704389
H3			35	0,02381393
H4	40		75	0,05159685
H5			55	0,03307491
H6			35	0,01719895
H7	55	1.0	75	0,0357209
H8			55	0,02381393
H9			35	0,01455296
H10	40		75	0,03042891
H11			55	0,01852195
H12			35	0,01058397
H13 *	55	0.0	75	0.0
H14 *			55	0.0
H15 *			35	0.0

Tabla 14. Experimentos de hidrogenación parcial. Tiempo de reacción 12 minutos

* Corresponde a caracterización A1.

Como se muestra en la tabla 14 las hidrogenaciones de la oleína del aceite de palma sin catalizador no muestran un consumo de hidrógeno, ya que la presión del tanque se mantuvo constante durante el transcurso de la reacción. Es importante recalcar que las pruebas se realizaron por duplicado, con el fin de observar reproducibilidad y tener mayor confianza en los análisis de datos presentados posteriormente.

Para el cálculo de las constantes de velocidad de reacción específica se graficó el logaritmo de (P_o / P) como función del tiempo de hidrogenación. Las figuras se presentan en el anexo 6 para las diferentes condiciones de operación. El comportamiento fue lineal, lo que me indica velocidades de reacción de primer orden. La constante específica de la velocidad de reacción, fue obtenida de las pendientes de dichas líneas. Los datos de la constante específica se muestran en la tabla 15 para las diferentes condiciones de operación.

Experimento	Presión (psi)	Concentración catalizador (% en peso)	Temperatura (°C)	k Específica	Correlación
H1	55	3.0	75	1,0346E-04	0,996
H2			55	7,2800E-05	0,9979
H3			35	4,4400E-05	0,9959
H4	40		75	1.2069E-04	0,9982
H5			55	8,7800E-05	0,9957
H6			35	4,5300E-05	0,9973
H7	55	1.0	75	6,8800E-05	0,9944
H8			55	4,5300E-05	0,9859
H9			35	2,7500E-05	0,9826
H10	40		75	8,0900E-05	0,9877
H11			55	4,8500E-05	0,9898
H12			35	2,8300E-05	0,9923

Tabla 15. Valores de la constante específica de velocidad de reacción.

3.5.2.1 EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA HIDROGENACIÓN DE LA OLEÍNA DEL ACEITE DE PALMA.

La figura 12 muestra el efecto de la concentración de catalizador, temperatura y presión de hidrógeno sobre los valores de la constante de reacción.

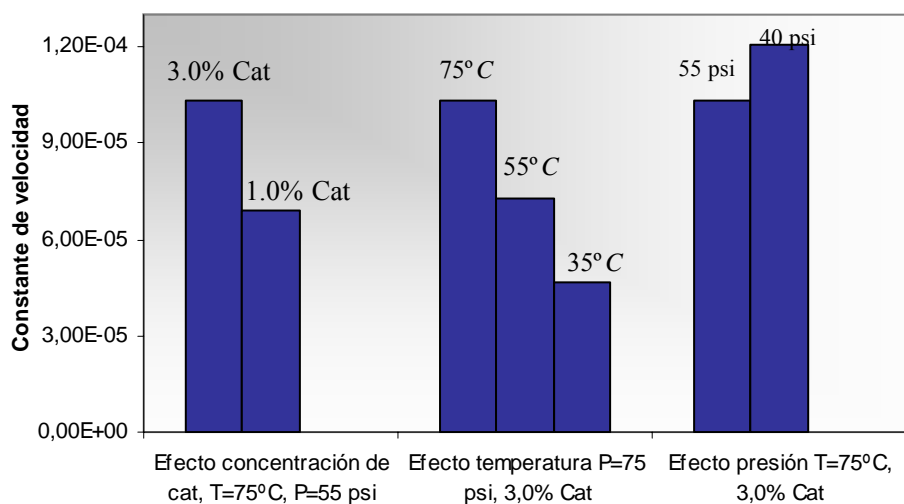


Figura 12. Efecto de la concentración de catalizador, temperatura y presión de hidrógeno, en la constante de velocidad de reacción.

Los valores de las constantes específicas de velocidad a las diferentes condiciones de operación mostradas en la tabla 15 y la figura 12 indican un incremento considerable de la velocidad de reacción con respecto a la temperatura y concentración de catalizador ya que depende directamente de ella.

Es de interés estimar el valor de la energía de activación de Arrhenius que se obtuvo de la figura $\ln k$ contra $1/T$. El cual debe ser una línea recta cuya pendiente es proporcional a la energía de activación, como se muestra en la figura 13.

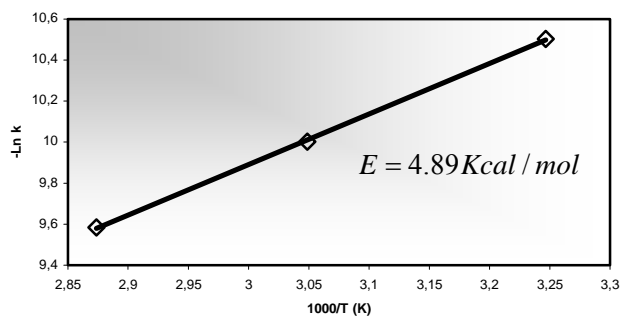


Figura 13. Energía de activación, Presión: 55 psi, Concentración: 1.0% Cat.

Los coeficientes de correlación indican una tendencia bastante aproximada a líneas rectas en la mayoría de los casos como se muestra en la tabla 15 y 16.

Los demás resultados de la energía de activación se consignan en la tabla 16 para las demás condiciones de operación.

Experimento	Presión (psi)	Concentración (% en peso)	Temperatura (°C)	Energía de activación (Kcal/mol)	Correlación
H1	55	3.0	75	4,228	0,9998
H2			55		
H3			35		
H4	40		75	6,045	0,9963
H5			55		
H6			35		
H7	55	1.0	75	4,892	0,9997
H8			55		
H9			35		
H10	40		75	5,597	0,9996
H11			55		
H12			35		

Tabla 16. Valores de energía de activación de Arrhenius.

Los valores de E reportados para las diferentes condiciones de operación como se muestra en la tabla 16 difieren al reportado por otros investigadores para reacciones de hidrogenación de aceites vegetales, 9.3 Kcal/mol, H. Gil (1983)²⁹, 13.0-7.0 Kcal/mol, Eldib y Albright (1957), Existe la duda si los valores de la energía de activación reportados por los autores no corresponden a los intrínsecamente reales, debido a las posibles limitaciones difusionales presentes en sus experimentos. Además estos autores utilizan el índice de yodo como un método indirecto para medir el grado de hidrogenación de la grasa. En este proyecto se midió el grado de hidrogenación en forma directa con el consumo de moles de hidrógeno.

3.5.2.2 EFECTO DE LA PRESIÓN Y CONCENTRACIÓN DE CATALIZADOR EN LA HIDROGENACIÓN DE LA OLEÍNA DEL ACEITE DE PALMA.

Los valores de la constante de velocidad de reacción k a las diferentes condiciones de operación mostradas en la tabla 15 y en la figura 12 muestran una variación leve con la presión, se comprueba que estas variables por lo regular tienen un efecto mucho menor que el de la temperatura y la concentración de catalizador sobre la constante de velocidad de reacción específica.

La velocidad de reacción aumenta debido a: un incremento en la presión aumenta la concentración de hidrógeno en la superficie del catalizador, y un aumento en la concentración de catalizador genera mayor área superficial activa. Pushpinder¹⁷ propone el siguiente modelo cinético para esta reacción.

$$v = k' C_{Cat} P_{H_2}$$

Donde la velocidad de reacción es función directa de la presión de hidrógeno y concentración de catalizador, lo cual está de acuerdo con los resultados aquí presentados.

La figura 14 muestra el efecto de la concentración de catalizador, temperatura y presión de hidrógeno en el consumo de moles de hidrógeno en la reacción de hidrogenación de la oleína del aceite de palma.

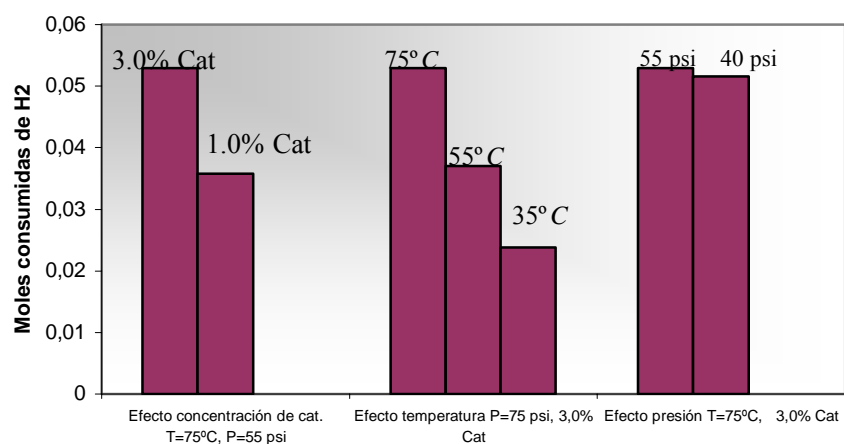


Figura 14. Efecto de la concentración de catalizador, temperatura y presión de hidrógeno, en el consumo de moles de hidrógeno.

Un incremento en las condiciones de operación concentración de catalizador, temperatura y presión de hidrogeno, se reflejan en un aumento en el consumo de hidrógeno en las reacciones de hidrogenación de la oleína del aceite de palma.

Como se trata de reacciones en laboratorio, las condiciones en que se hace la reacción permiten que la resistencia transferencia de masa gas-líquido y líquido-sólido sean bajas, entonces la velocidad de reacción solo dependerá de la temperatura, la concentración del catalizador y la presión de hidrógeno.

3.6 CARACTERIZACIÓN DE LAS GRASAS HIDROGENADAS

Las grasas modificadas obtenidas mediante reacciones de hidrogenación con catalizador de Pd/Al₂O₃ presentaron las siguientes características:

- Aspecto: Sólido a temperatura ambiente.
- Color: Blanco amarillo pálido.

La tabla 17 muestra la distribución de ácidos grasos para los diferentes experimentos realizados.

Experimentos	Ácido Láurico	Ácido Mirístico	Ácido Palmítico	Ácido Esteárico	Ácido Oleico	Ácido Linoleico	Ácido Araquídico
A1	0,27	0,88	34,30	3,95	36,92	9,29	0,27
H1	0,31	1,04	40,93	19,78	33,07	0,63	0,38
H2	0,31	1,08	44,50	13,66	48,86	0,46	0,41
H3	0,34	0,98	34,66	4,90	46,37	0,00	0,29
H4	0,27	0,88	34,15	15,79	37,87	0,42	0,31
H5	0,31	1,05	41,31	10,32	45,40	0,00	0,35
H6	0,28	0,88	33,01	4,80	39,02	3,27	0,25
H7	0,20	0,69	27,10	8,33	27,12	1,16	0,23
H8	0,30	1,03	40,34	9,16	41,05	4,42	0,33
H9	0,30	0,99	38,82	9,96	39,75	2,74	0,33
H10	0,30	1,04	40,54	6,64	32,49	7,64	0,32
H11	0,30	0,99	38,84	7,05	40,85	5,17	0,30
H12	0,28	0,96	37,25	7,31	36,59	7,31	0,29

Tabla 17. Composición de ácidos grasos, aceite hidrogenado, % en peso.

Las figuras obtenidas del análisis cromatográfico en la caracterización de las grasas hidrogenadas se pueden observar en el anexo 7.

Las figuras 15, 16, 17 muestran los diferentes efectos de la concentración de catalizador, temperatura y presión de hidrógeno en los cambios de composición de los diferentes ácidos grasos.

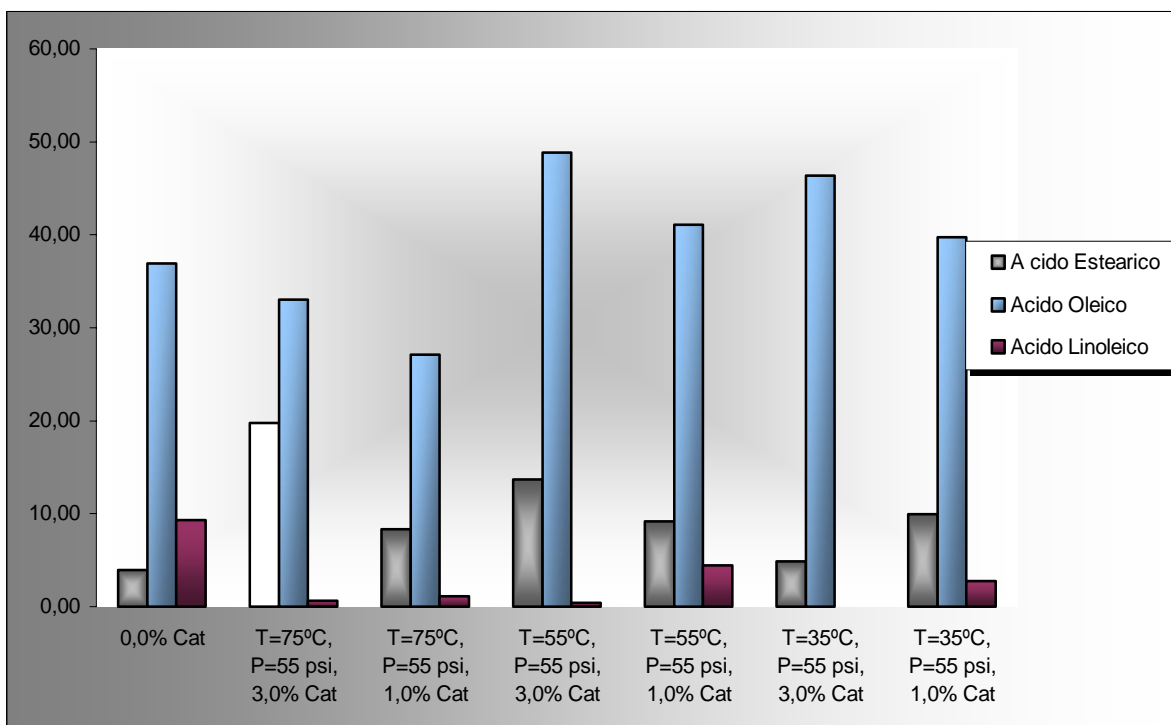


Figura 15. Efecto de la concentración en la composición de ácidos grasos.

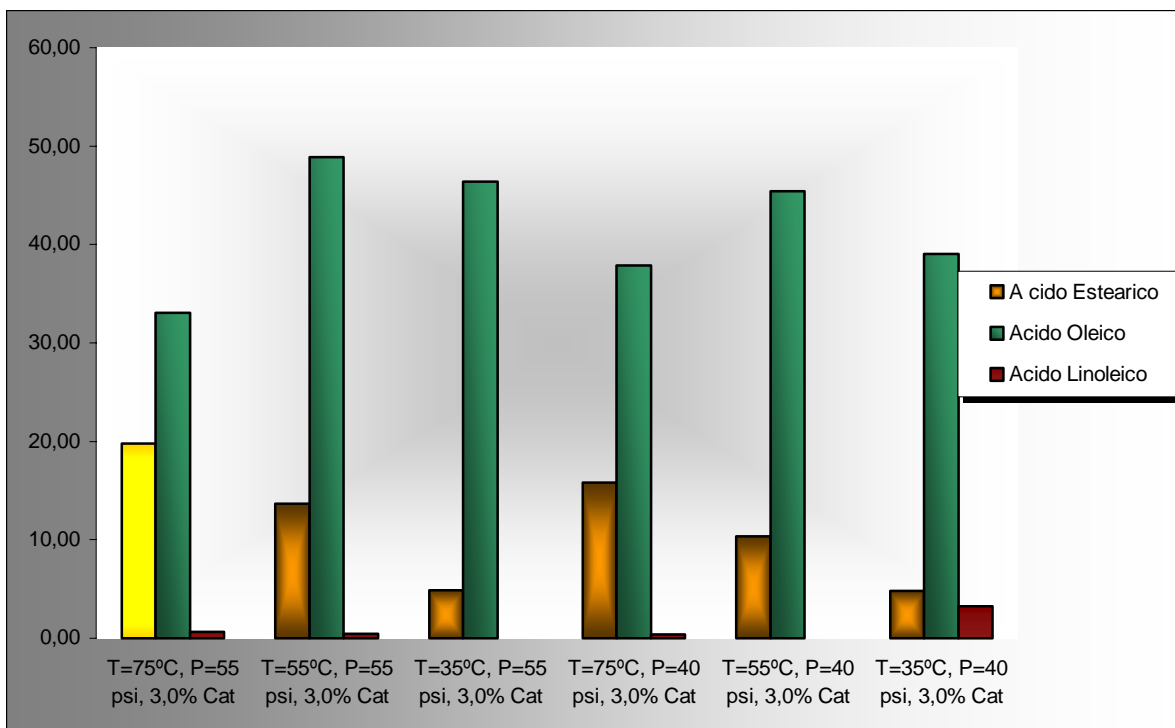


Figura 16. Efecto de la temperatura en la composición de ácidos grasos.

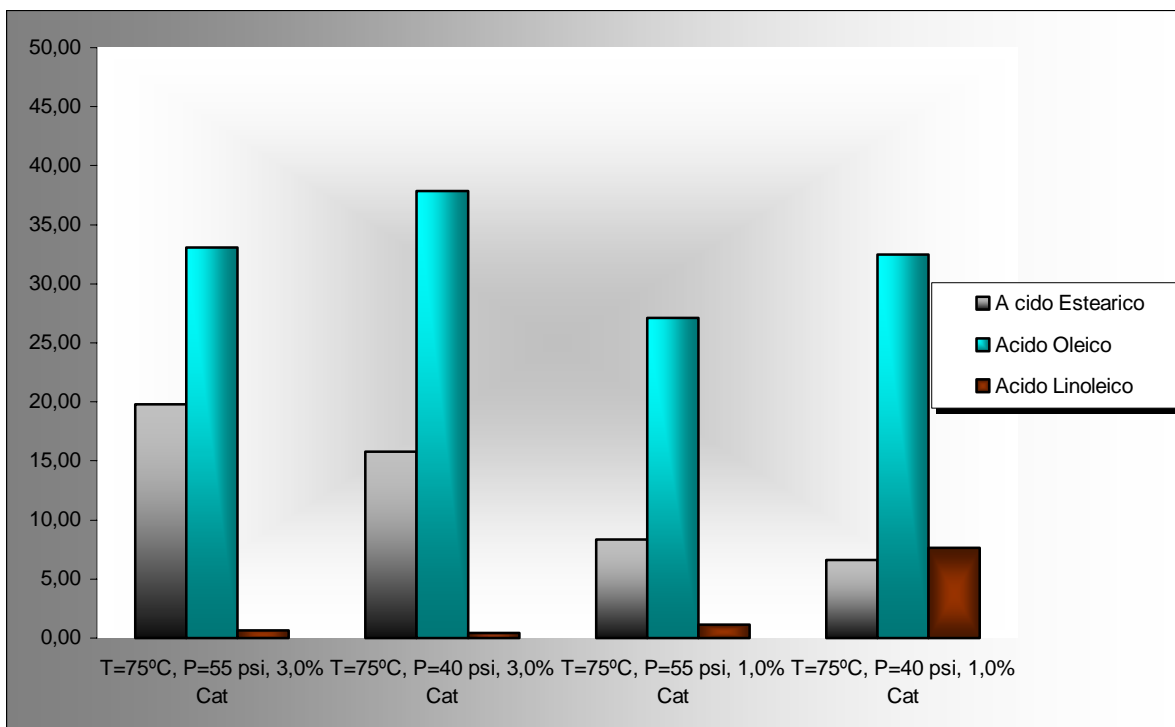


Figura 17. Efecto de la presión en la composición de ácidos grasos.

Analizando las reacciones de hidrogenación realizadas, se observó que la producción de ácido esteárico se incrementa a medida que ocurre la hidrogenación, y se incrementan las condiciones de operación. Esta producción se ve favorecida a temperaturas de 55°C y 75°C, presiones de 55 psi y concentraciones de catalizador de 3.0%. La formación de ácido oleico aumenta su porcentaje significativamente a temperaturas de 55°C, concentraciones de catalizador de 3.0% y presiones de hidrógeno elevadas. El ácido linoleico alcanzó grandes niveles de hidrogenación a concentraciones de 3.0% de catalizador y temperaturas de 35°C. Las demás graficas que muestran los efectos de las variables de operación en la producción de ácido esteárico, oleico y linoleico se pueden ver en el anexo 8.

Las grasas obtenidas del proceso de hidrogenación de la oleína presentaban una textura semi-sólida, se cálculo el contenido de grasa sólida por medio de calorimetría de escaneo diferencial DSC.

Se obtuvieron diferentes curvas de porcentaje de sólidos para las distintas grasas obtenidas experimentalmente, se observó una dependencia con las diferentes variables de operación, temperatura, presión de hidrógeno y concentración de catalizador. Los efectos de estas variables de operación se pueden apreciar en las figuras 18, 19 y 20.

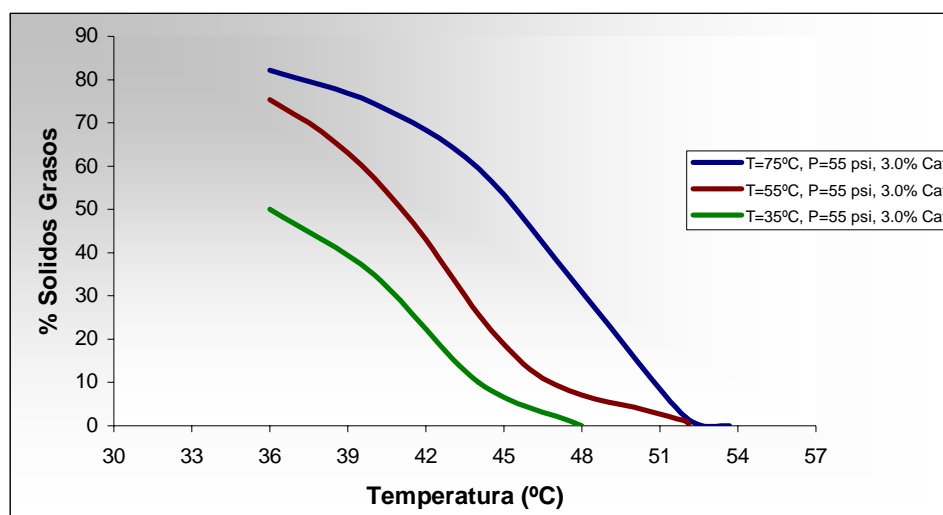


Figura 18. Efecto de la temperatura en el % de sólidos grasos.

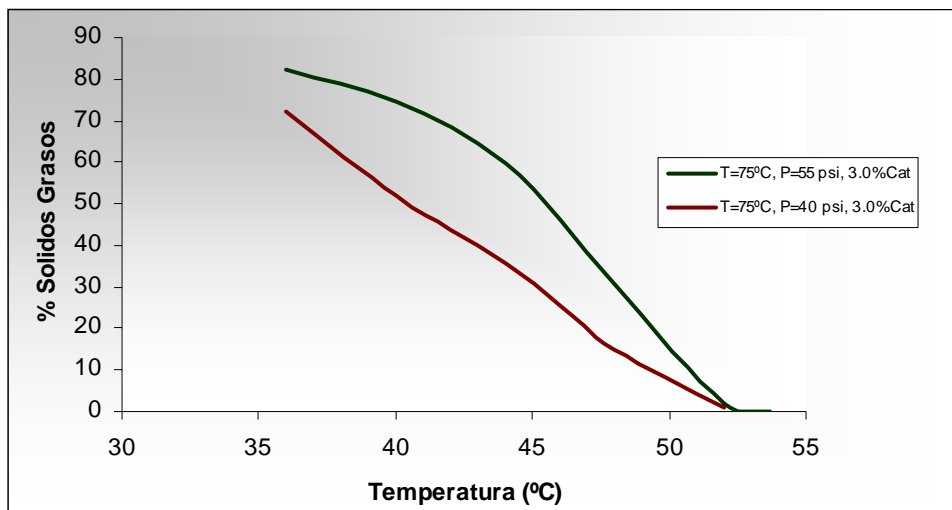


Figura 19. Efecto de la presión en el % de sólidos grasos.

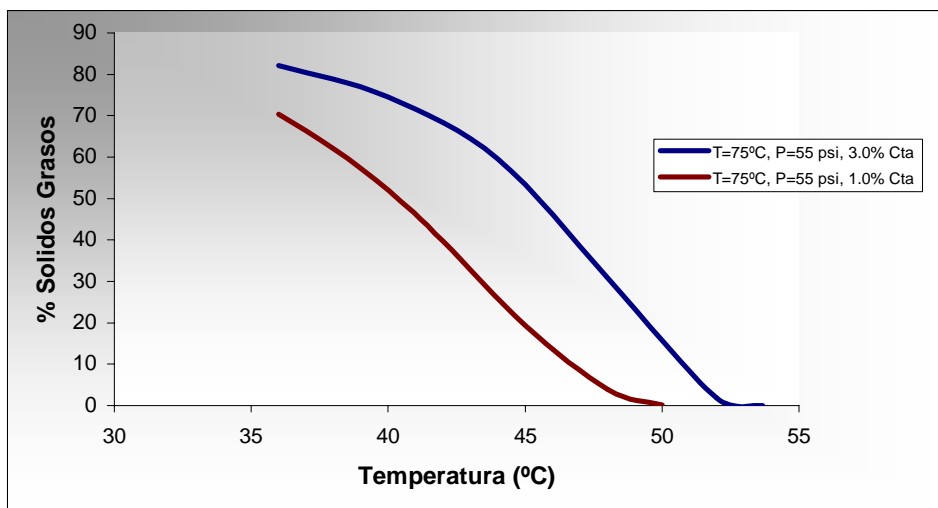


Figura 20. Efecto de la concentración en el % de sólidos grasos.

En las figuras 18, 19 y 20 se observó que el porcentaje de sólidos grasos obtenidos en los diferentes experimentos era lo bastante alto como para ser incorporadas en la industria alimentaria. Esto se debe a que a temperaturas aproximadas de 37°C (temperatura normal del cuerpo humano) presentan un alto contenido de sólidos indeseables en la manufactura de alimentos como por ejemplo chocolates. La condición deseable es que a temperaturas de aproximadamente 37°C, el porcentaje de sólidos presentes en las grasas sea mínimo, y que a temperaturas menores de 37°C, el porcentaje de sólidos aumente significativamente, esto se veía en las figuras 18,19, y 20 con curvas mas verticales.

Las diferentes curvas de porcentajes de sólidos nos permite contar con información para realizar diversas modificaciones en las condiciones de operación y así poder lograr el producto deseado. Operaciones combinadas de hidrogenación, mezclados con aceites conduce a variaciones en el comportamiento térmico lo cual hace que la curva de porcentaje de sólidos se desplace hacia temperaturas menores adaptándolos a la necesidades de cada caso.

Las demás graficas que muestran el porcentaje de sólidos grasos vs temperatura dependiendo de las variables de operación se pueden ver en el anexo 9.

CONCLUSIONES

- Se comprobó la necesidad de aplicar el método de Weisz-Pratter para determinar diámetros de partículas de catalizador que al emplearse en la reacción de hidrogenación de la oleína, no muestre limitaciones por difusión interna. Este criterio fue de gran importancia en la determinación de velocidades y energías de activación verdaderas. El estudio realizado con diámetros de partículas de 1180 μm y 180 μm indicaron problemas difusionales, por lo tanto se necesitó estimar un diámetro de partícula apropiado para eliminar dicha limitación. Los resultados obtenidos muestran que para diámetros de partículas apropiado de 81 μm el proceso esta limitado por la velocidad de reacción.
- Se pudo determinar el orden de reacción para las reacciones de hidrogenación de la oleina del aceite de palma, se empleo el método integral para determinar dicho parámetro, obteniendo una relación de primer orden.
- Se pudo observar que la velocidad de reacción en el proceso de hidrogenación de la oleína del aceite de palma, para reacciones de primer orden y gránulos de catalizador esférico se ve afectado por limitaciones difusionales, mostrando ordenes de reacción adulterados empleando catalizadores con diámetros mayores de 81 μm .
- Se observo que los valores de E calculados, difieren al reportado por otros investigadores para reacciones de hidrogenación de aceites vegetales, 9.3 Kcal/mol, H. Gil (1983)²⁹, 13.0-7.0 Kcal/mol, Eldib y Albright (1957), Existe la duda si los valores de la energía de activación reportados por los autores no corresponden a los intrínsecamente reales, debido a las posibles limitaciones difusionales presentes en sus experimentos. Además estos autores utilizan el índice de yodo como un método indirecto para medir el grado de hidrogenación

de la grasa. En este proyecto se midió el grado de hidrogenación en forma directa con el consumo de moles de hidrogeno.

- Se comprueba que la constante de velocidad de reacción depende marcadamente de los cambios de la variable temperatura y concentración de catalizador en comparación con la presión de hidrógeno que tiene un efecto menor sobre este parámetro. Se observó un aumento más significativo en el consumo de hidrógeno en la reacción de hidrogenación de la oleína del aceite de palma con cambios en la temperatura de operación, que con las otras condiciones de operación, presión y concentración de catalizador. Se apreció que un aumento de estas condiciones generan un aumento en los valores de la velocidad de reacción.
- Se analizaron las condiciones apropiadas para la producción de ácido esteárico, se incrementa la formación de este ácido a medida que ocurre la hidrogenación, y también con el aumento de las variables de operación, temperaturas de 55°C, presiones de hidrogeno de 55 psi y concentraciones de catalizador de 3.0%. La formación de ácido oleico aumenta su porcentaje significativamente a temperaturas de 55°C, concentraciones de catalizador del 3.0% y presiones de hidrógeno elevadas. El ácido linoleico alcanzó grandes niveles de hidrogenación a concentraciones de 3.0% de catalizador y temperaturas de 35°C.
- Las curvas de porcentajes de sólidos grasos obtenidas son de gran importancia ya que sirve de parámetros importantes para la fabricación de productos alimenticios. Las pruebas estudiadas muestran que el conocimiento de los cambios ocasionados en las variables de proceso, son útiles para diseñar productos grasos para fines específicos, también permite contar con información para mejorar las condiciones de reacción. Operaciones combinadas de hidrogenación, mezclados con aceites conduce a variaciones en el comportamiento térmico lo cual hace que la curva de porcentaje de sólidos se desplace hacia temperaturas menores adaptándolos a la necesidades de cada caso.

RECOMENDACIONES

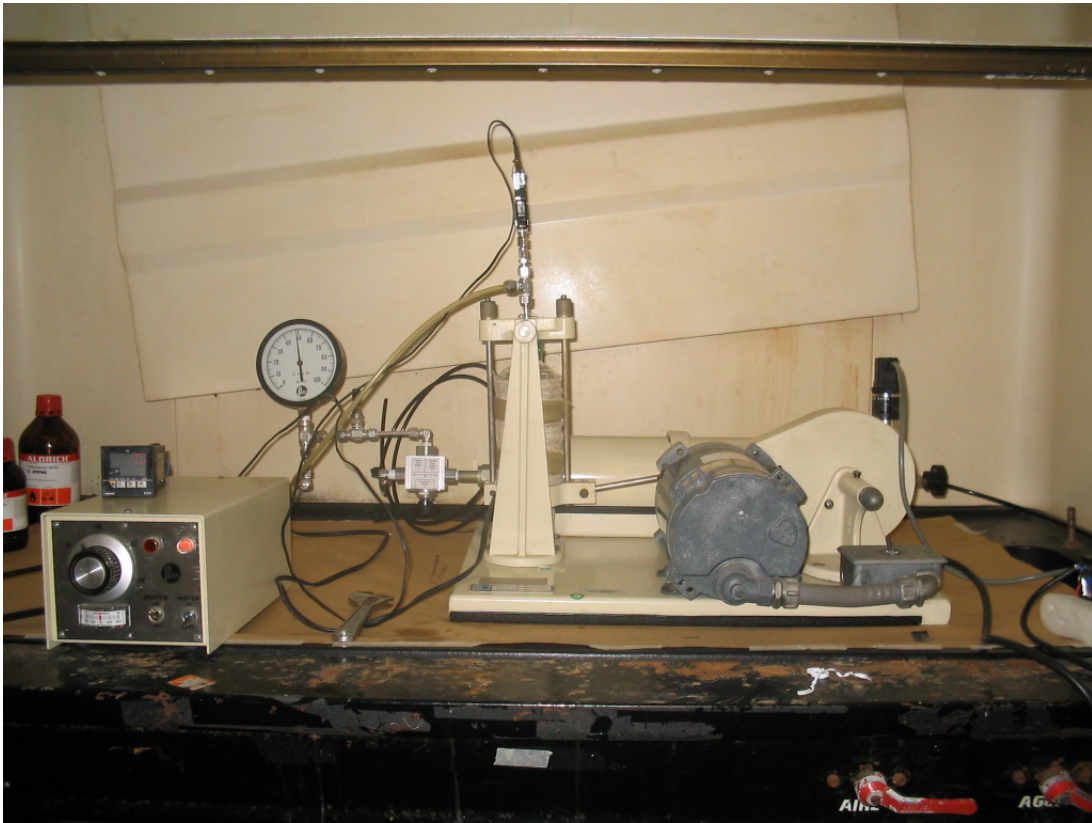
- ✓ En la hidrogenación de aceites vegetales además de la modificación que sufre este por su cambio de aspecto y demás propiedades físico-químicas, el orden estructural de la molécula sufre una alteración al generarse isómeros trans. Este tipo de isómeros se sospecha ocasionan problemas desde el punto de vista nutricional y de salud, han sido muy cuestionados en relación con su acción metabólica en el hombre, se han realizado estudios sobre cómo minimizar su formación, aunque este fenómeno es inevitable puede ser controlado y minimizado implementando catalizadores de alta actividad, como el usado en este proyecto, se podría recomendar el análisis de dichos isómeros con el fin de comprobar si las reacciones de hidrogenación de aceites con catalizadores de paladio presentan una disminución en la formación de isómeros trans, en comparación con el catalizador de níquel usado industrialmente.
- ✓ La elaboración de este proyecto tuvo una etapa importante en el análisis de los posibles efectos que podrían limitar una reacción heterogénea, mediante el método de Weisz-Prater se puede establecer la existencia de limitaciones por difusión interna, este criterio adquiere gran importancia cuando se necesitan calcular expresiones de velocidad de reacción, o algún otro parámetro cinético verdadero. El estudio realizado se basó en la reacción de hidrogenación de la oleína del aceite de palma, por lo tanto se recomienda realizar un estudio de este método para otros tipos de reacciones heterogéneas, y la necesidad de estimar qué diámetro de catalizador máximo es necesario para que la reacción no esté limitada por efectos difusionales.

REFERENCIA BIBLIOGRAFICA

1. ZILLER, S. Grasas y Aceites Alimentarios. Editorial Acribia S.A. España, 1994.
2. BAUDI, S. Química de los Alimentos. Editorial Alambra mexicana, México, 1996.
3. ZILLER, S. Aceites y Grasas. Diciembre, 2001 506-512 p.
4. Manual de Información de Fedepalma, Economía y Mercados, La Palma de Aceite, Revista Palmas, 2001, 1996, 1987.
5. PETERSON, J.R., Hydrogenation Catalysts, New York, Noyes Data Corp., Park Ridges, 1977, 183 p.
6. USSARY, J. P. et al, Good Laboratory Practice Standards, Washington, ACS American Chemical Society, 1992, 571 p.
7. Nichols, B.W Processed Oil and Fat Products. Food Chem. 1989, 33, 27-31 p.
8. Patterson, H.B.W. Hydrogenation of Fat and Oils, Applied Science publishers, London. 1983.
9. ABOUL-GHEIT Ahmed K. and ABDEL-HAMID Sohair M., Impregnation Design for Preparing Bimetallic Catalysts, in Preparation of Catalysts VI, Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts (G. Poncelet et al., eds.), Elsevier, Amsterdam 1995. 1131 p.
10. NEIMARK A. V., KHEIFEZ L. I. and FENELONOV V B., Theory of Preparation of Supported Catalysts, Ind. Eng. Prod. Res. Dev., 20, 1981. 439 p.
11. TANG, THYN-SUE et al.. Selective Hydrogenation of Oleic Acid to 9-Octadecen-1-ol: Catalyst Preparation Of Optimum Reaction Condition. Journal American Oil Center Science. Vol., 69 Mayo 1992.
12. SUSU A. y OGUNYE A.F.. Nickel-catalyzed Hydrogenation of Soybean Oil: Kinetic, Equilibrium and Mass Transfer Determinations, Journal American Oil Center Science. Vol., 1 Junio, 1981.
13. ARANGO JARABA, Luz Maria. Influencia de las Enzimas Lipasas Comerciales sobre las Características Fisicoquímicas del Aceite de Palma. Bucaramanga, 2001. Trabajo de grado (Química). Universidad Industrial de Santander.

14. CASTRO, M. E. Hidrogenación de Aceites en Sistema Cerrado. Efecto de las Variables de Operación, Grasas y Aceites. Vol., 36, No. 2 1985 126-129 p.
15. FOGLER, H. S. Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas, Tercera Edición, 2001 581-761 p.
16. ALLEN, R.R. Principles and Catalysts for Hydrogenation of Fats and Oils, Journal American Oil Center Science, Vol. 55 1978.
17. PUSHPINDER, S. Hydrogenation of Oils and Fats, Fats Research and Engineer Center. Vol., 83 Noviembre, 1980.
18. PINZON, Maria Helena. Montaje y Puesta en Marcha de un Reactor para Hidrogenación: Hidrogenación Catalítica del Aceite Esencial de Cáscara de Naranja, Bucaramanga, Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química. 1995.
19. FROMENT, Gilbert F. and BISCHOFF, Kenneth B. Chemical Reactor Analysis and Design, Second Edition, 1990 125-190 p.
20. Operating Instructions for 3911 & 3921 Hydrogenations Apparatus, Parr Instrument Company, Moline Illinois, United States. 1989.
21. KOMIYAMA M. Design and Preparation of Impregnated Catalysts, Catal. Rev-Sci. Eng., 27, 1985. 341 p.
22. MCCABE, Warren L. and SMITH, Julian C., Operaciones Básicas de Ingeniería Química, Barcelona, Reverte, 1969.
23. American Society for Testing and Materials (ASTM), Standards.
24. Normas Técnicas Colombianas (NTC).
25. RAMIREZ A., Síntesis y Caracterización de Catalizadores Soportados, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, 1990.
26. Official and Tentative Methods of the American Oil Chemist's Society (AOCS).
27. AJZEMBERG Nancy., Introducción a la Hidrogenación de Aceites y su Implementación en un Proceso Supercrítico: Caso del Aceite de Girasol. Departamento de Ingeniería Química, Universidad Politécnica de Cataluña. 2002.
28. Manual de Seguridad para el Manejo de Hidrogeno, AGA-FANO, Colombia, 2000.
29. GIL, H., Hidrogenación de Aceite de Soya: Un Estudio Experimental de las Variables de Operación, revista Ion, Bucaramanga, 1983, 11-30 p.

ANEXO 1



Hidrogenador Parr 3911.

ANEXO 2

MONTAJE DEL HIDROGENADOR PARR 3911.

Para el montaje del equipo se siguen las instrucciones que se mencionan a continuación.²⁰

- Se acoplan las válvulas V1 y V3 * al tanque de almacenamiento de hidrógeno, se ajustan sus conectores firmemente con la ayuda de una llave apropiada. Este tanque se llena con hidrógeno a través de la válvula ubicada en su extremo derecho V3 *, el trasductor, situado sobre esta válvula T2 * indica la presión del tanque de almacenamiento.
- El manómetro ubicado en el extremo izquierdo al tanque de almacenamiento de hidrógeno M1 *, indica la presión en la botella de reacción y el tubo de conexión.
- La válvula de tres vías ubicada al lado izquierdo del tanque de almacenamiento V1 * controla el flujo de gas del tanque a la botella, o permite el desalojo de gas de la botella (venteo).
- Se utiliza tubing de polipropileno de $\frac{1}{4}$ para conectar el tanque a la botella, esta conexión debe ser bien firme, ya que la botella es sometida a una continua agitación.
- Una manguera de polietileno (tubing de $\frac{1}{4}$) de 200 cm de longitud conecta el equipo al cilindro comercial de hidrógeno. Se une un extremo en la válvula ubicada al lado derecho del tanque de almacenamiento de hidrógeno V3 * y el otro extremo de la manguera en el regulador de presión del tanque comercial de hidrógeno todas estas conexiones se revisten en teflón para asegurar un buen sello.

* Ver figura 7.

ANEXO 3



Trasductor y registrador de señal.

ANEXO 4

NORMAS Y PRECAUCIONES PARA EL MANEJO DE HIDRÓGENO.

El hidrógeno es el primer elemento químico de la tabla periódica; es un gas incoloro, inodoro, insípido, compuesto de moléculas diatómicas de fórmula molecular H_2 y se comporta como gas ideal. Gran parte del hidrógeno se emplea en la síntesis del amoníaco, procesos especiales de soldadura y corte, laboratorios, formación de atmósferas reductoras (industria del vidrio) y en la hidrogenación catalítica de los aceites vegetales no saturados para obtener grasas sólidas.

El hidrógeno es un gas licuado inflamable que arde con una llama apenas luminosa. Usualmente se debe envasar y almacenar a una temperatura ligeramente por encima de su punto de ebullición a presión atmosférica. Los escapes de alta presión frecuentemente se inflaman produciendo una llama muy caliente y casi invisible, mezclas de "aire-hidrógeno" en una proporción del 4.1% al 74.2%, dependiendo de la presión inicial, temperatura y humedad, La manera más eficaz de combatir un incendio por hidrógeno es desconectar la fuente de hidrógeno, en el caso del cilindro, cierre la válvula. El equipo que esté a su alrededor debe ser enfriado con agua y espuma durante el incendio. El hidrógeno no es tóxico, pero puede causar asfixia en recinto cerrado, puede causar quemaduras a la piel u otros tejidos al ponerlos en contacto con él.

Es importante recordar que los cilindros son envases a presión bastante resistentes, por eso son pesados. Dentro de los cilindros existe alta presión, lo cuál también es un riesgo. Lo importante es recordar siempre que todos los gases deben ser manejados con la mayor seguridad y la mejor protección contra riesgos, además es necesario tener el mayor conocimiento de los procedimientos correctos sobre el manejo de gases.²⁸

ANEXO 5

NORMAS Y PRECAUCIONES PARA EL MANEJO DEL HIDROGENADOR PARR 3911.

El equipo hidrogenador Parr 3911 utilizado en la presente investigación consta de los siguientes componentes. [20]

- Botella de reacción de 500 ml en vidrio de borosilicato.
- Manta de calentamiento de 100 Watios y 115 Voltios.
- Motor de 115 Voltios, 1725 rpm.
- Cortina de seguridad en acero inoxidable.
- Manómetros de 0 a 100 psi.
- Trasdutor de presión de 0 a 87 psi.
- Manguera polipropileno de ¼ d diámetro.
- Válvula de bola de tres vías en acero inoxidable.
- Tanque de almacenamiento de hidrógeno de 4 L.
- Ensamble de válvula de aguja con manómetro, anillo de teflón y asiento KeIE para permitir el paso de hidrógeno de la bala comercial de hidrógeno al tanque de almacenamiento de hidrógeno.

Dentro de las especificaciones de diseño del hidrogenador Parr 3911 tenemos.

- Temperatura máxima de trabajo 80°C.
- Presión máxima de trabajo 60 psi.

El tanque de cuatro litros está construido en acero al carbón, el cual es usado para almacenar el hidrógeno. Este tanque se llena a través de una válvula de aguja la cual está ubicada en su extremo derecho. El trasdutor ubicado sobre esta válvula muestra la presión en el tanque cuando la válvula está cerrada. El otro lado del tanque está acoplado a una válvula de tres vías, la cual controla el flujo de hidrógeno desde el tanque a la botella de reacción y desde la botella de reacción a la atmósfera. Junto a la válvula de tres vías también se tiene una válvula de regulación y un manómetro que indica la presión en la botella de reacción.

La botella de reacción de 500 ml esta fabricada con un espesor de pared considerable y un fondo redondo el cual reduce su capacidad actual a 470 ml.

El agitador de la botella para este hidrogenador está acopiado a un motor de 115 voltios. La velocidad constante del motor proporciona una oscilación de aproximadamente 1725 rpm. Este motor está fabricado a prueba de explosión.

Evaluación de fugas.

Antes de utilizar el equipo por primera vez se ensambla con la botella vacía y evaluamos las posibles fugas de gas.

El tanque de almacenamiento fue llenado con hidrógeno a 40 psi. Se cierra la válvula que permite el paso al tanque de almacenamiento de hidrógeno. La válvula que comunica el tanque de almacenamiento con la botella es abierta, para permitir el paso de hidrógeno a la botella, cuando los dos manómetros indican aproximadamente el mismo valor se cierra la válvula.

Se registran las presiones iniciales y se deja por un día el sistema. Si no hay fugas la presión permanecerá constante durante este tiempo, a menos que haya un cambio de temperatura significativo. Si se observa una caída de presión en ambos manómetros, debemos encontrar la fuga y corregirla. Estas pueden detectarse utilizando una solución jabonosa, la cual se añade a todas las juntas.

Precauciones generales.

Las reacciones a presión con hidrógeno no resultan peligrosas si el usuario mantiene el reactor en buenas condiciones y controla cuidadosamente y en todo momento las presiones de reacción. Aunque los catalizadores de metal virgen son generalmente seguros por sí solos, se debe tener mucho cuidado con ellos, pues al contacto con líquidos orgánicos o vapores combustibles en presencia de oxígeno muestran una alta naturaleza reactiva. Cualquier catalizador que se haya expuesto al hidrógeno es también potencialmente peligroso y puede encenderse espontáneamente cuando está seco.

No se debe adicionar catalizador seco a una botella que contenga un vapor o solución inflamable. Se debe tomar precauciones para lavar el catalizador de la termocúpla cuando abrimos la botella, ya que cualquier desecho de catalizador en ella puede encenderse al contacto con el aire. Si ocurre un derrame, debe limpiarse el área contaminada inmediatamente con grandes volúmenes de agua y mantener el área húmeda hasta que todas las trazas de catalizador se hayan removido.

Se debe procurar mantener el equipo libre de impureza, las cuales pueden envenenar el catalizador. Aunque una pequeña cantidad de aire atrapado en la botella no interfiere en la mayoría de hidrogenaciones la velocidad de reacción puede mejorarse evacuando el contenido de aire en la botella antes de adicionar el hidrógeno, venteando por lo menos tres veces.

Sistema de calentamiento.

El sistema de calentamiento de la botella consiste en una manta de asbesto provista de una resistencia interna que suministra el calor necesario a la reacción con el fin de que esta evolucione correctamente si así se requiere. La máxima temperatura que se puede desarrollar en este equipo es 80°C, esta se puede conseguir, envolviendo la manta de calentamiento alrededor de la botella.

Medida y control de temperatura.

La temperatura en la botella puede ser medida y controlada mediante un controlador Parr 4832, el cual opera con una termocúpla instalada en la botella de reacción. Para activar el controlador, se introduce la conexión de la termocúpla dentro del controlador y se conecta a una salida apropiada de voltaje. Encender el switch del calentador y establecer el set point de temperatura de operación

con ayuda del dial del controlador. La luz roja del indicador se encenderá cuando el calentador esté energizado y la temperatura de la botella esté abajo del set point.

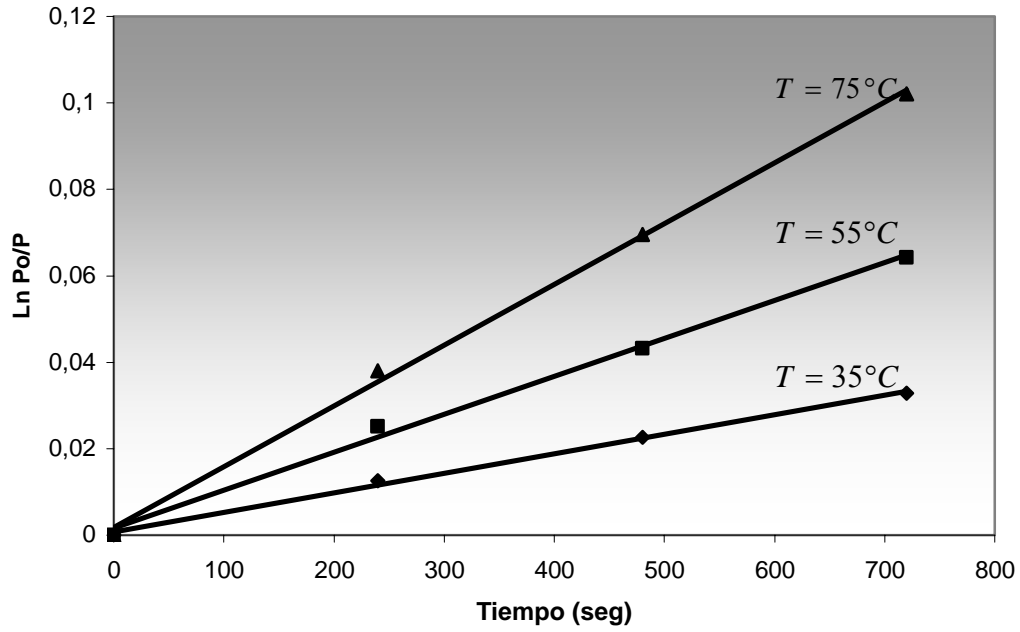
El set point puede cambiarse en cualquier momento sin importar si el calentador está encendido o apagado.

Limites de presión.

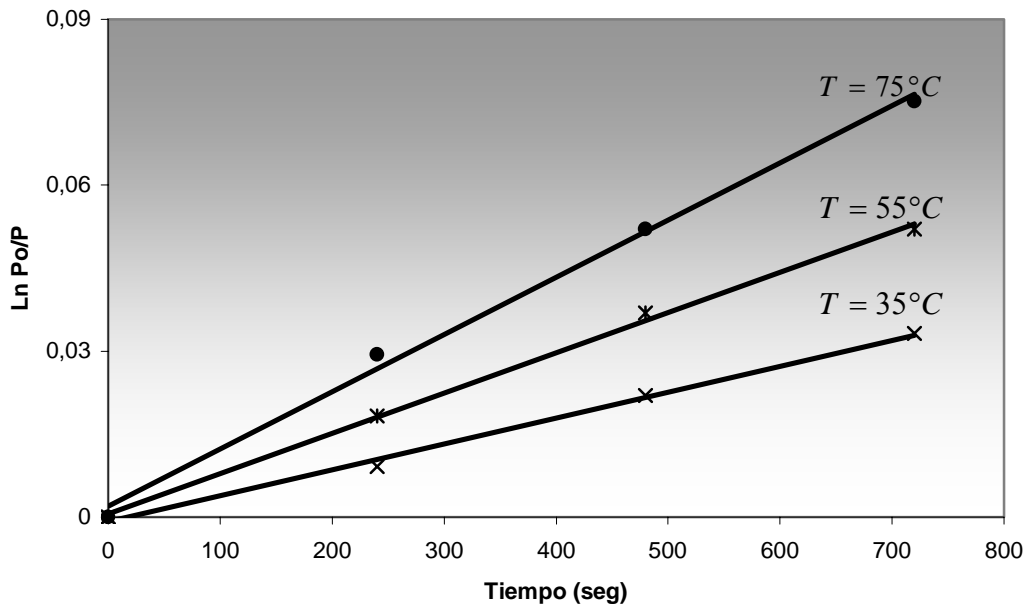
La utilización de recipientes de vidrio en estos reactores introduce ciertos límites de presión y un peligro potencial que el usuario debe considerar.

El equipo está provisto de una cortina protectora para restringir el paso de cristales en caso de ruptura de la botella, pues a pesar de que estas botellas son sometidas a rigurosas pruebas de presión, no están exentas de que se rompan. Nunca se deberá exceder la presión de trabajo de 60 psi, cuando utilice botellas de 250 ml o 500 ml.

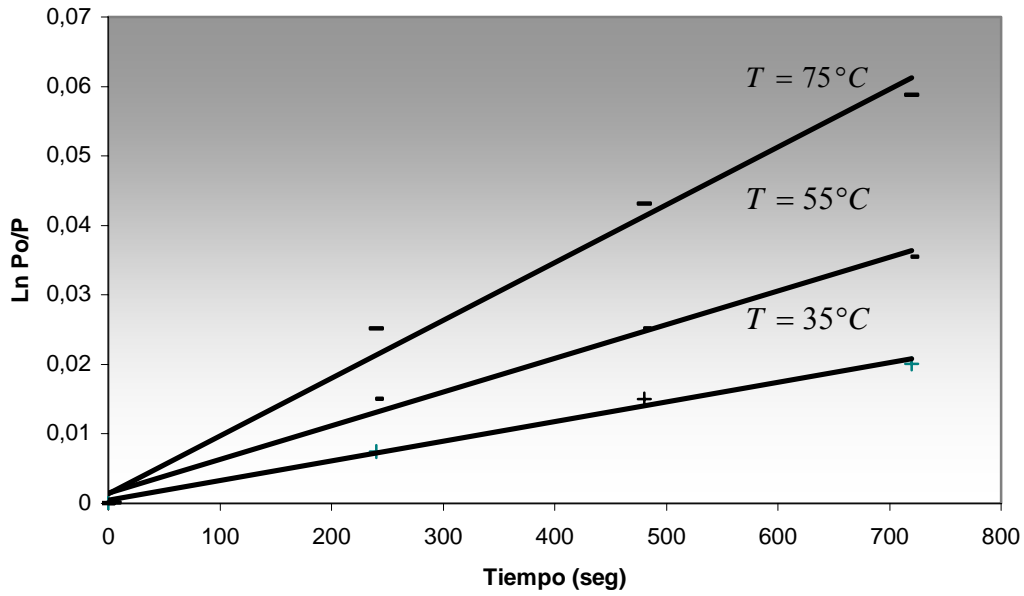
ANEXO 6



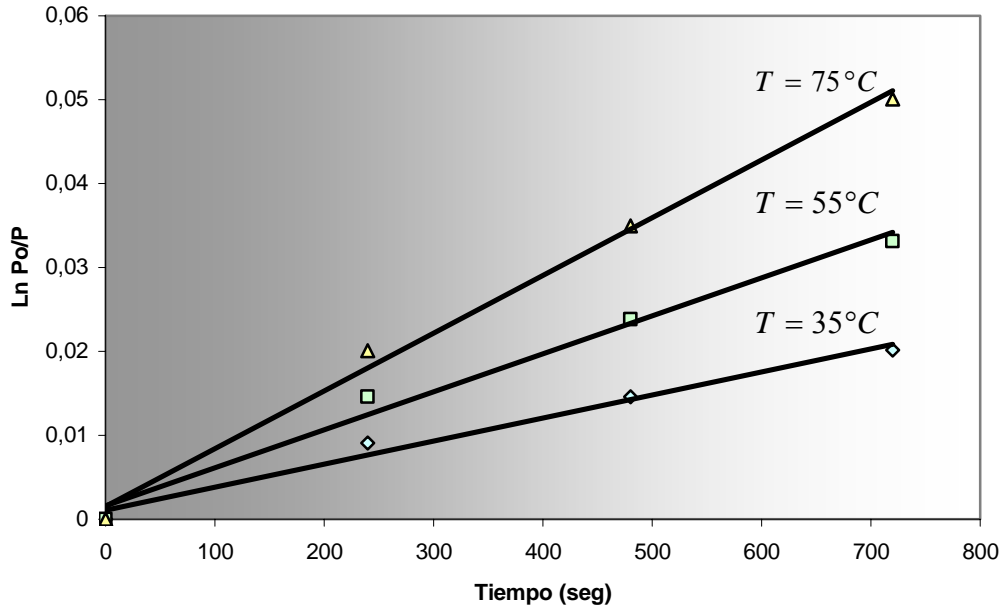
Reacción de primer orden, 3% de Catalizador, P: 40 psi de H_2



Reacción de primer orden 3% de Catalizador, P: 55 psi de H_2

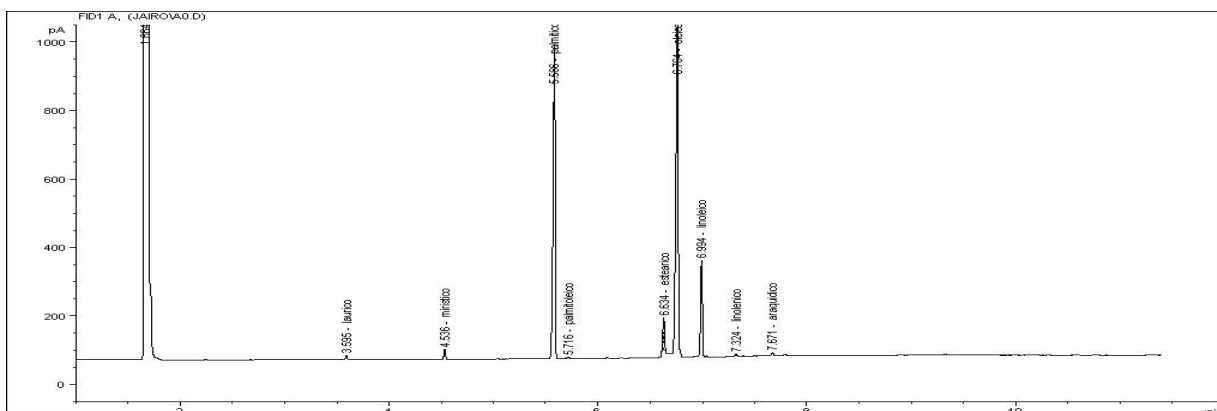


Reacción de primer orden 1% de Catalizador P: 40 psi de H_2

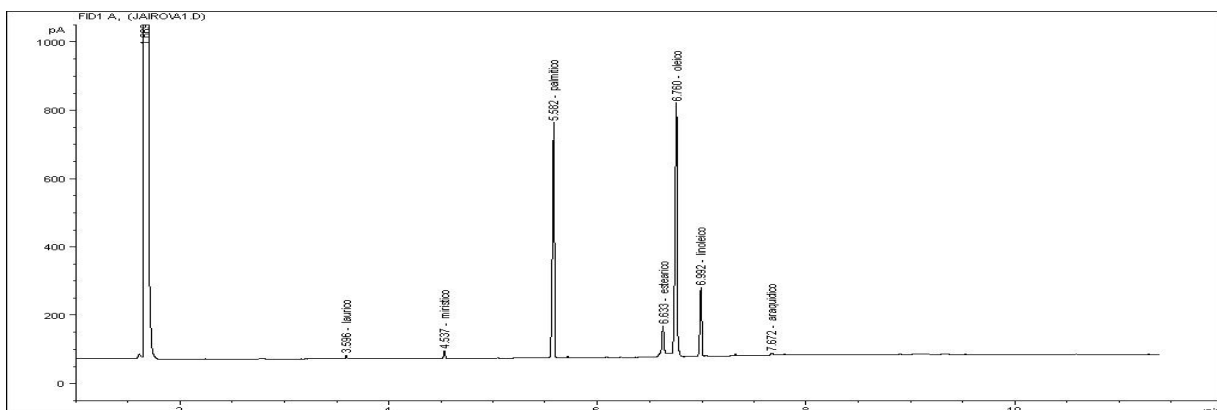


Reacción de primer orden 1% de Catalizador P: 55 psi de H_2

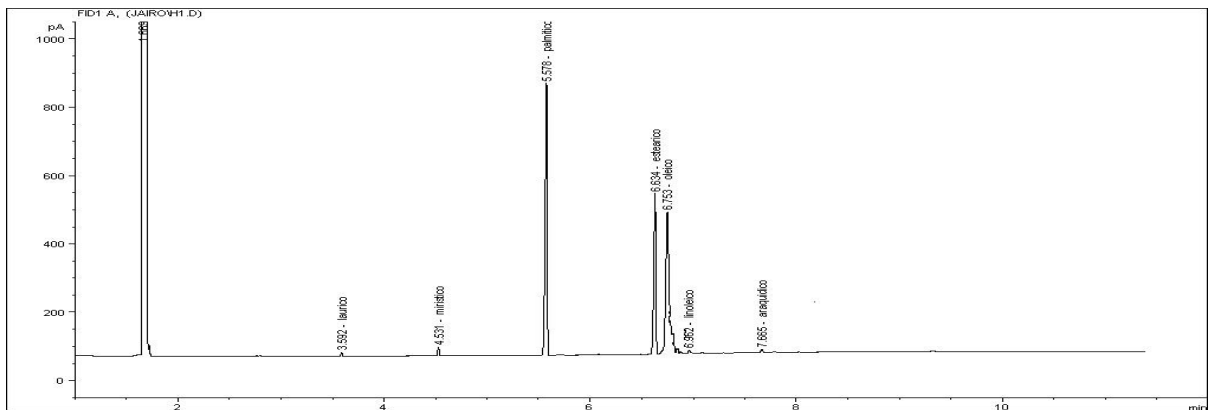
ANEXO 7



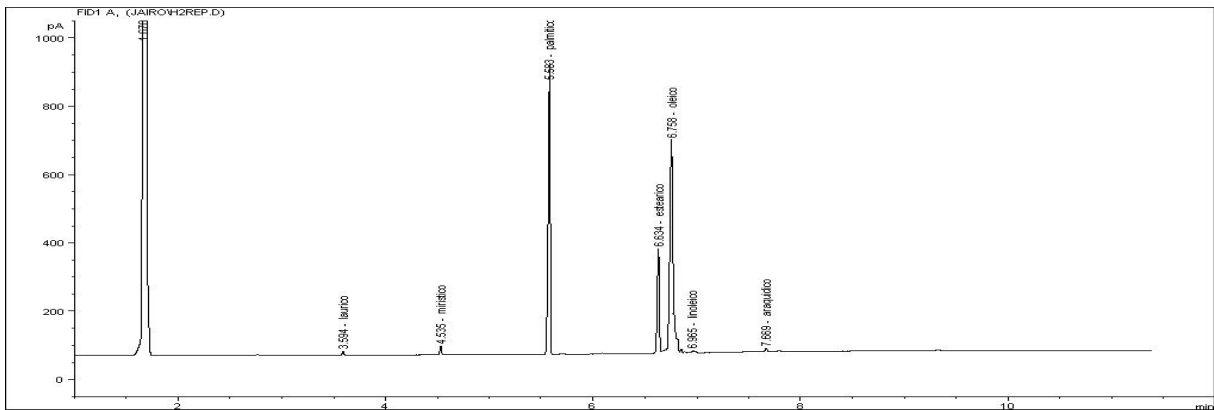
Caracterización de oleina del aceite de palma.



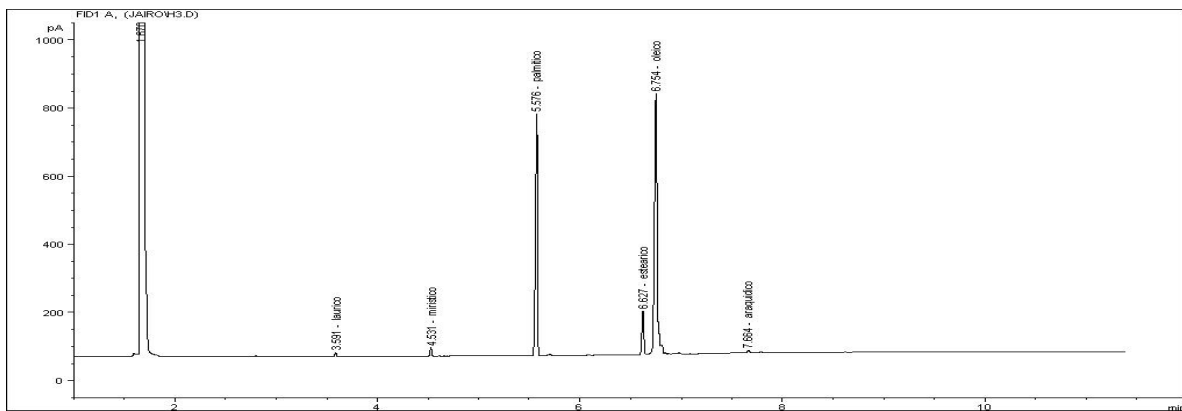
Hidrogenación oleina del aceite de palma, 0.0% de catalizador.



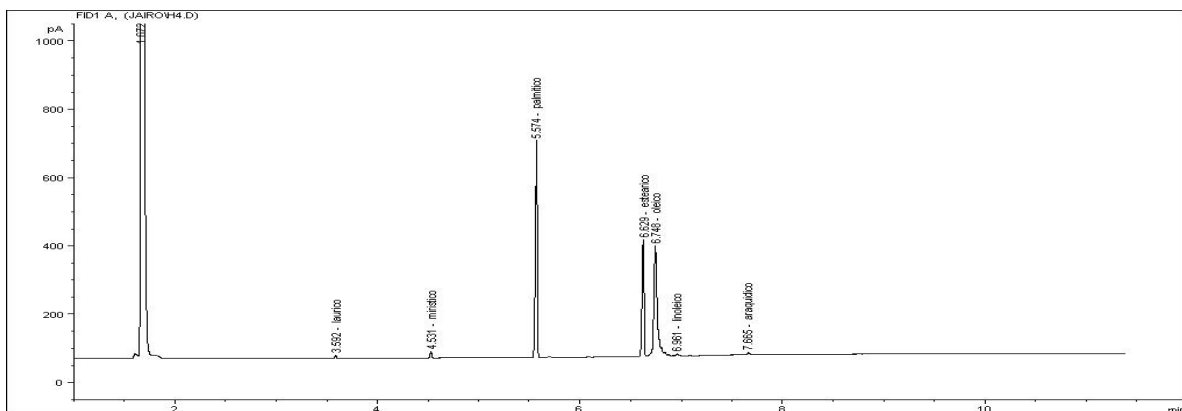
Hidrogenación de la oleina del aceite de palma, T: 75°C, Presión: 55 psi, 3.0% Cat.



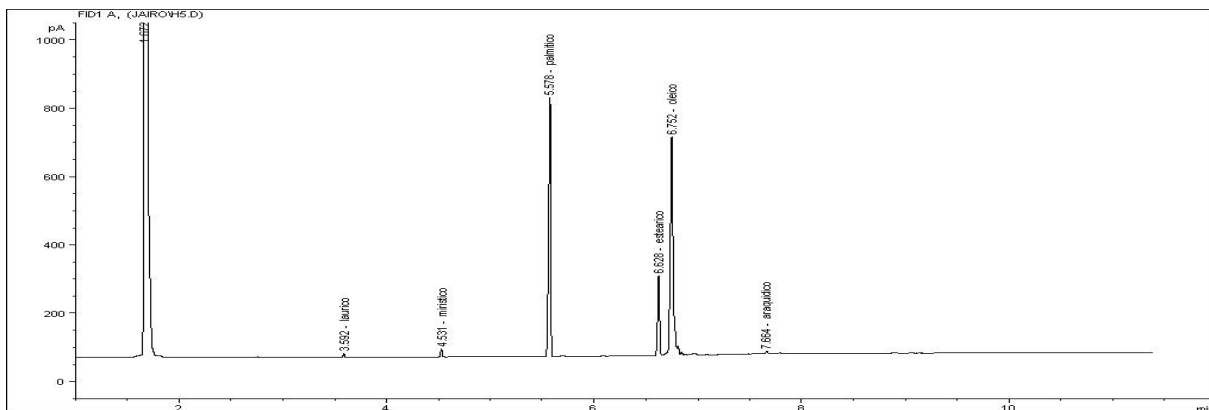
Hidrogenación de la oleina del aceite de palma, T: 55°C, Presión: 55 psi, 3.0% Cat.



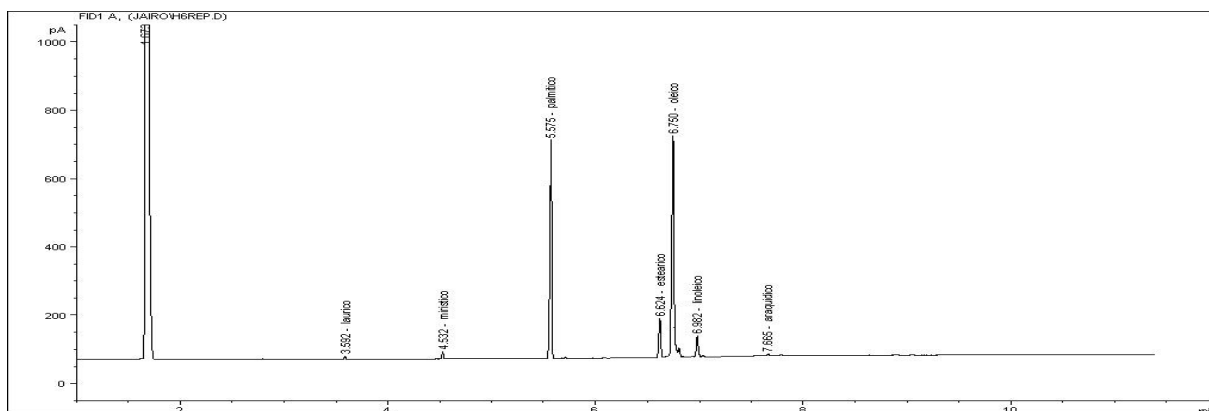
Hidrogenación de la oleina del aceite de palma, T: 35°C, Presión: 55 psi, 3.0% Cat.



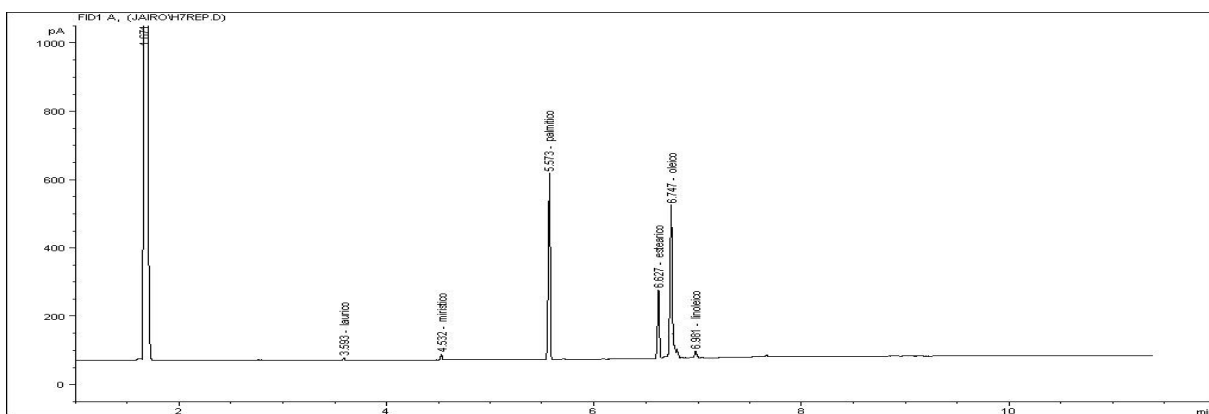
Hidrogenación de la oleina del aceite de palma, T: 75°C, Presión: 40 psi, 3.0% Cat.



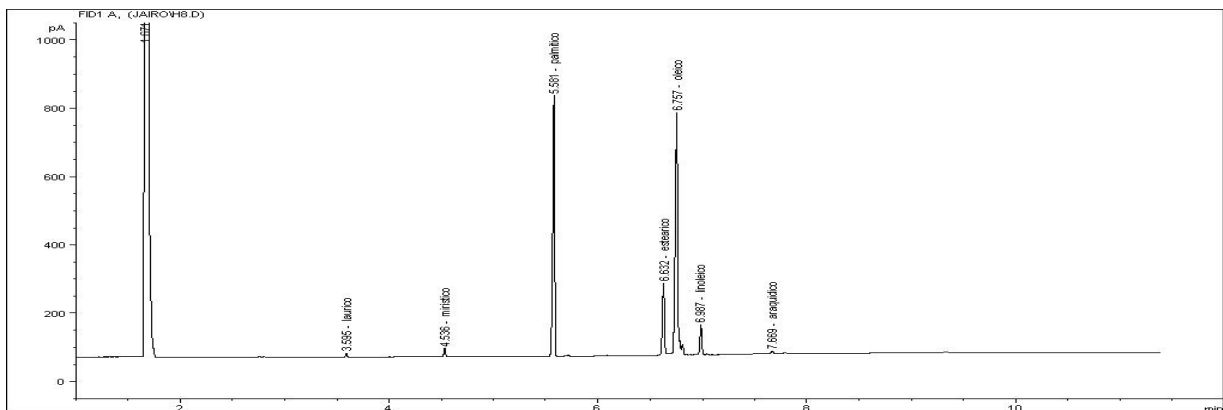
Hidrogenación de la oleina del aceite de palma, T: 55°C, Presión: 40 psi, 3.0% Cat.



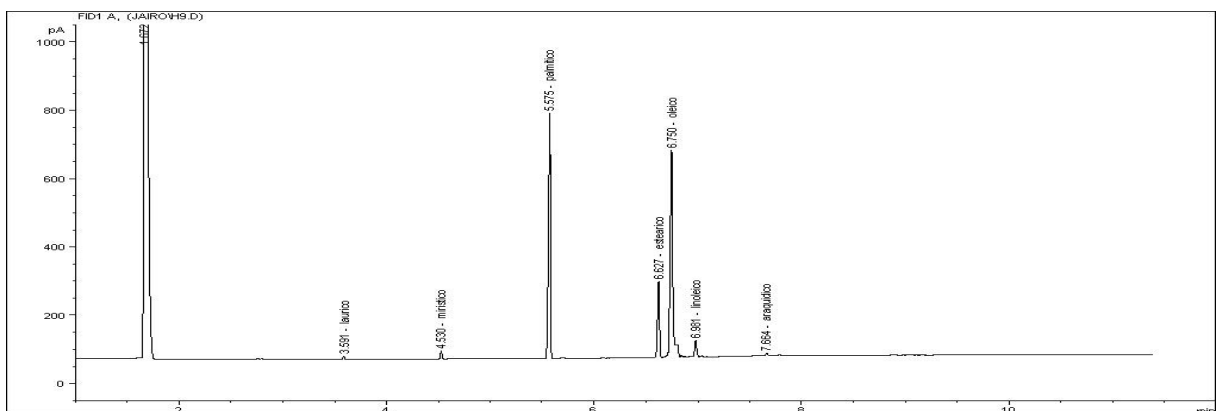
Hidrogenación de la oleina del aceite de palma, T: 35°C, Presión: 40 psi, 3.0% Cat.



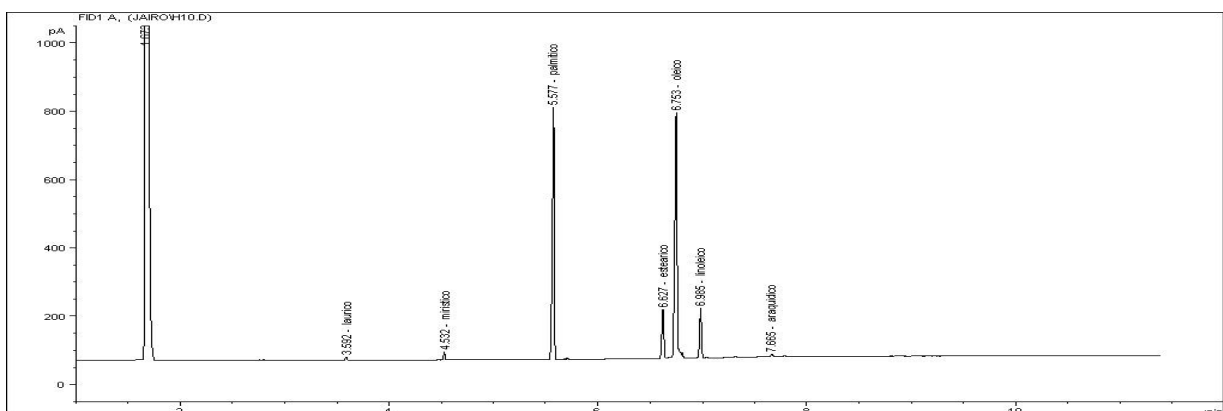
Hidrogenación de la oleina del aceite de palma, T: 75°C, Presión: 55 psi, 1.0% Cat.



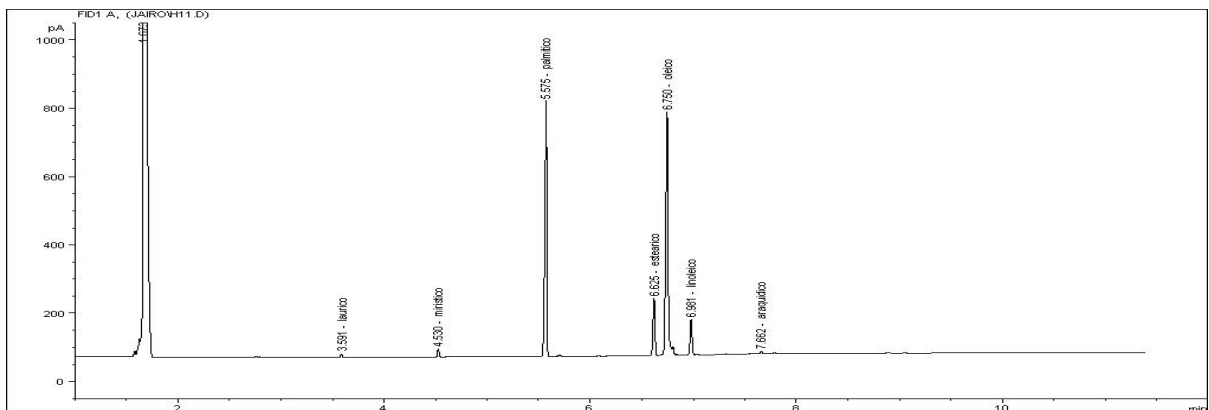
Hidrogenación de la oleina del aceite de palma, T: 55°C, Presión: 55 psi, 1.0% Cat.



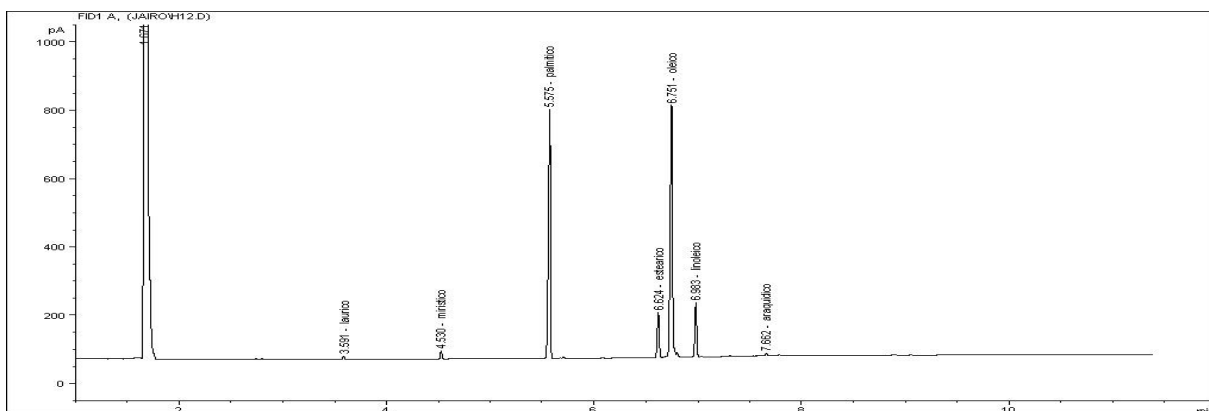
Hidrogenación de la oleina del aceite de palma, T: 35°C, Presión: 55 psi, 1.0% Cat.



Hidrogenación de la oleina del aceite de palma, T: 75°C, Presión: 40 psi, 1.0% Cat.

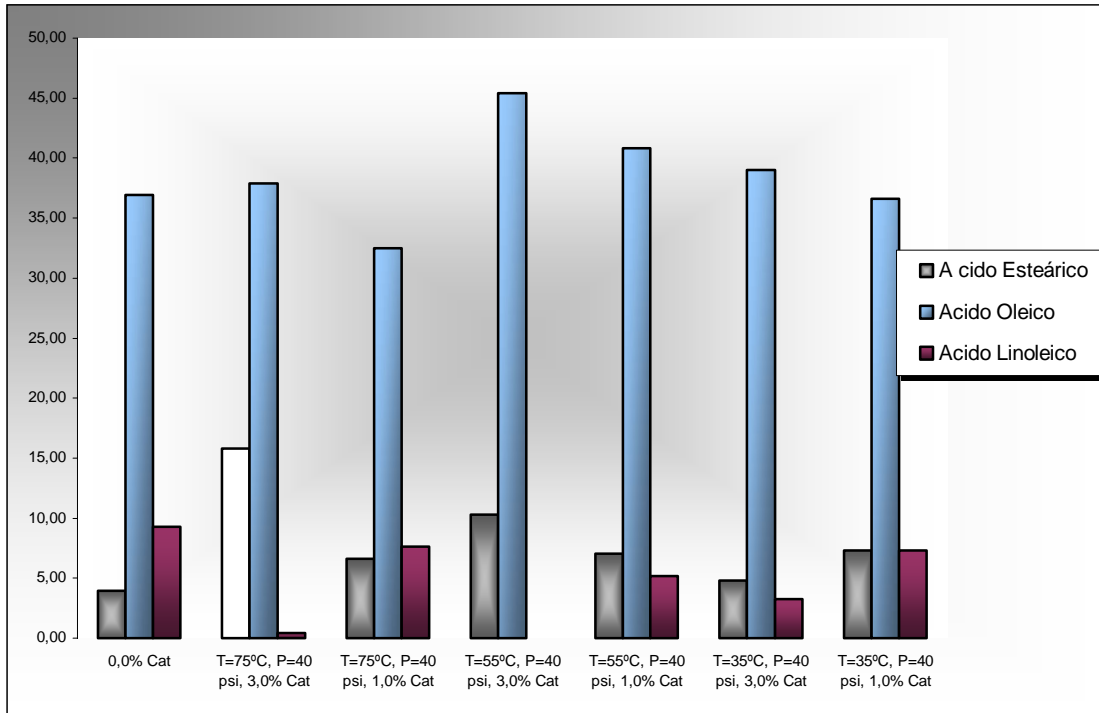


Hidrogenación de la oleina del aceite de palma, T: 55°C, Presión: 40 psi, 1.0% Cat.

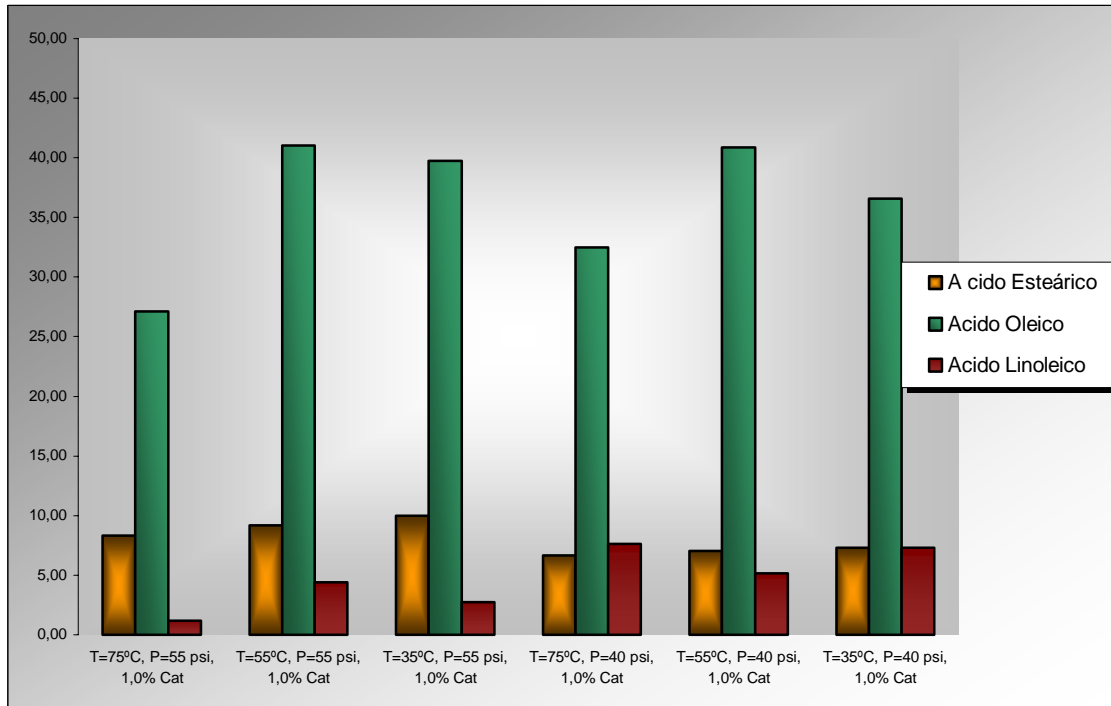


Hidrogenación de la oleina del aceite de palma, T: 35°C, Presión: 40 psi, 1.0% Cat.

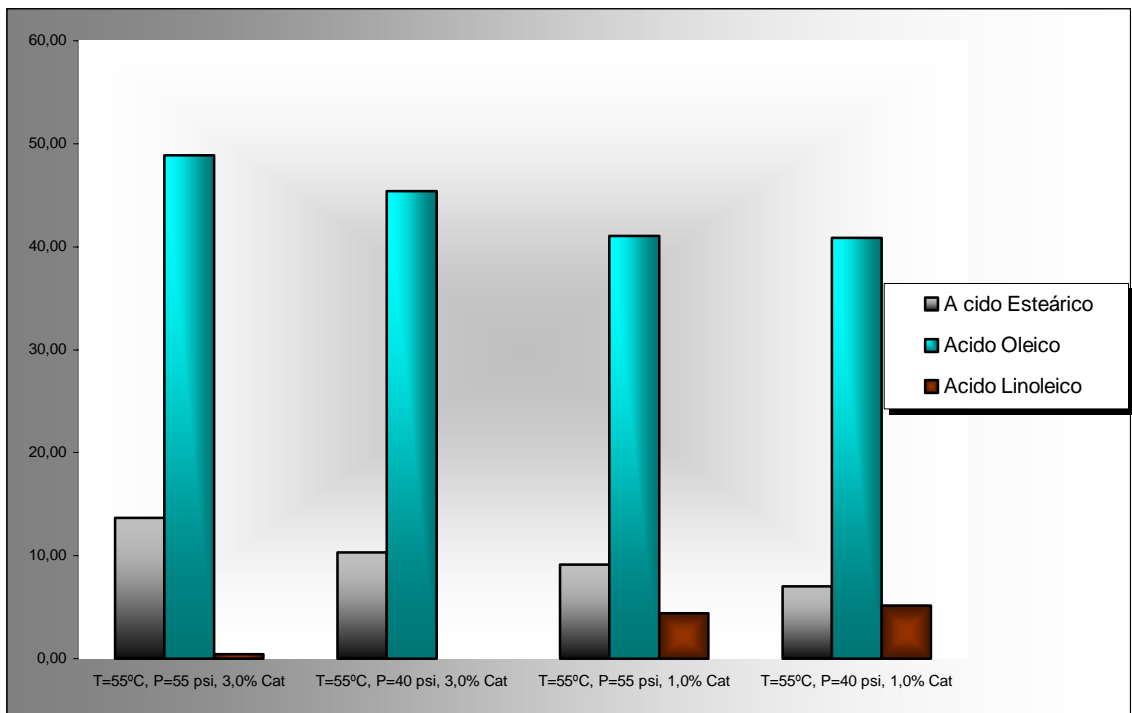
ANEXO 8



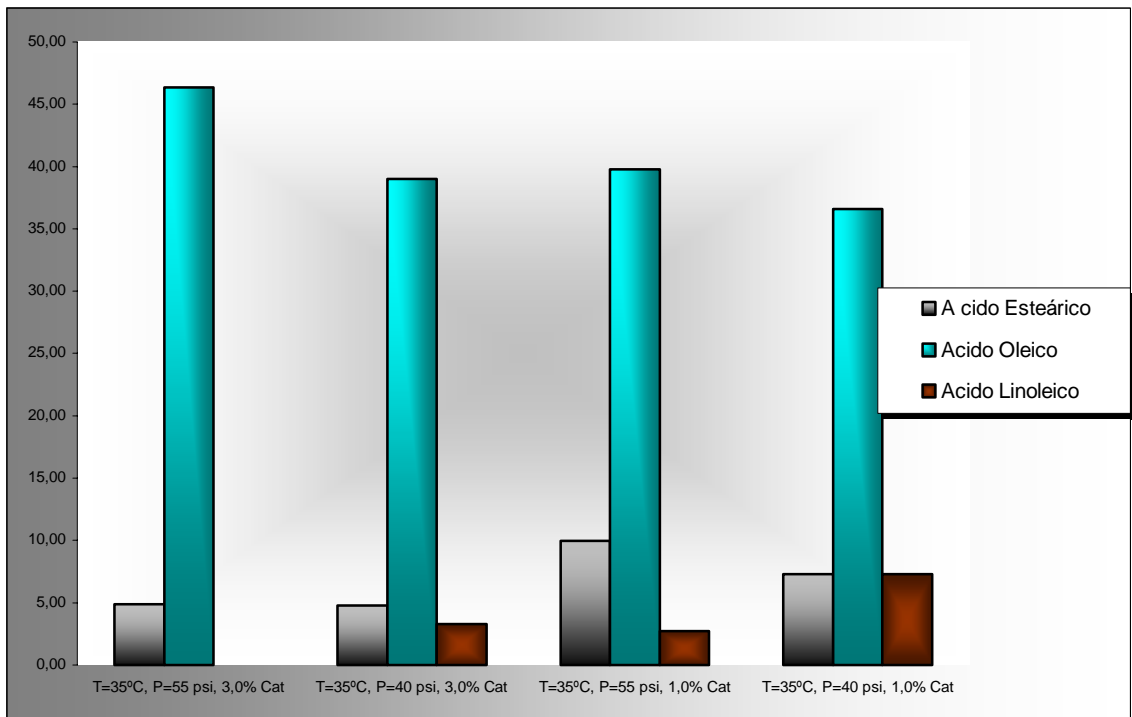
Efecto de la concentración en la composición de ácidos grasos.



Efecto de la temperatura en la composición de ácidos grasos.



Efecto de la presión en la composición de ácidos grasos.



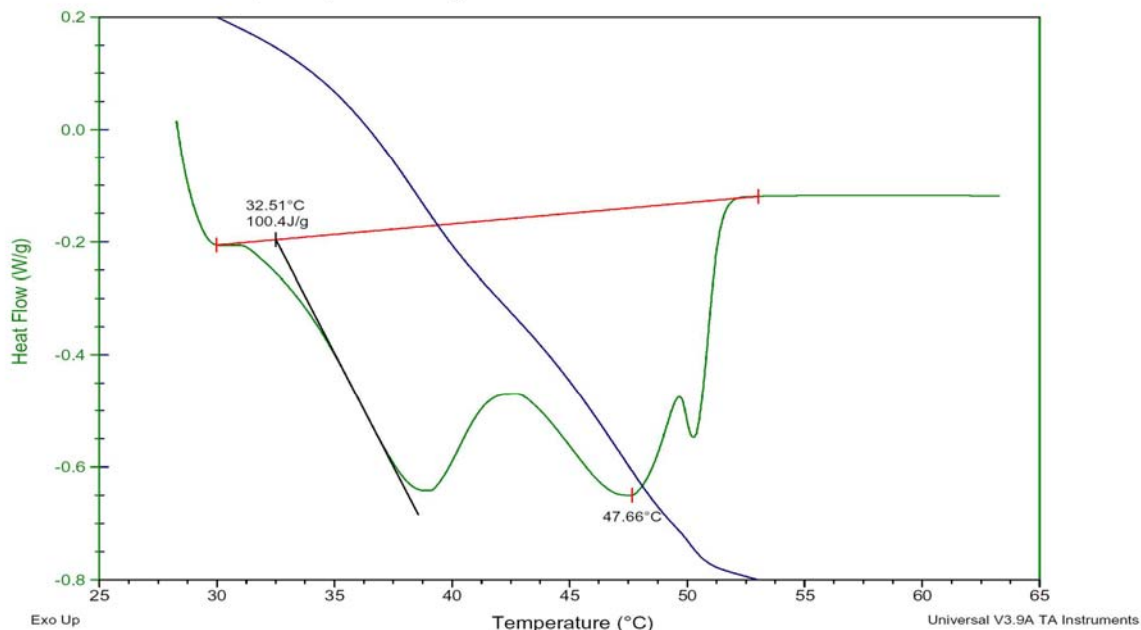
Efecto de la presión en la composición de ácidos grasos.

ANEXO 9

Sample: H1
Size: 7.0000 mg
Method: Solidos en grasas
Comment: Datos determinar porcentaje de solidos en grasas.

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\1.027
Operator: G.A.M.
Run Date: 07-Mar-05 18:17
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

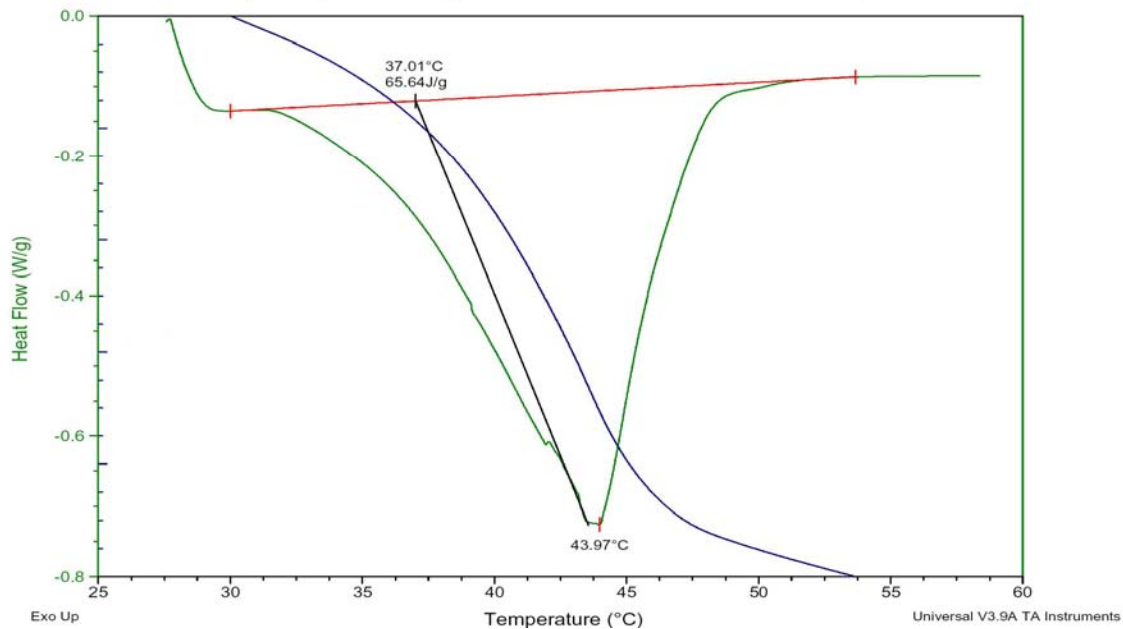


Porcentaje de sólidos grasos. T = 75°C, P = 55 psi, 3.0% Cat.

Sample: T=55°C, P=55 psi, 3.0% Cat
Size: 7.0000 mg
Method: Solidos en grasas
Comment: Datos determinar porcentaje de solidos en grasas.

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\1.028
Operator: G.A.M.
Run Date: 08-Mar-05 08:33
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

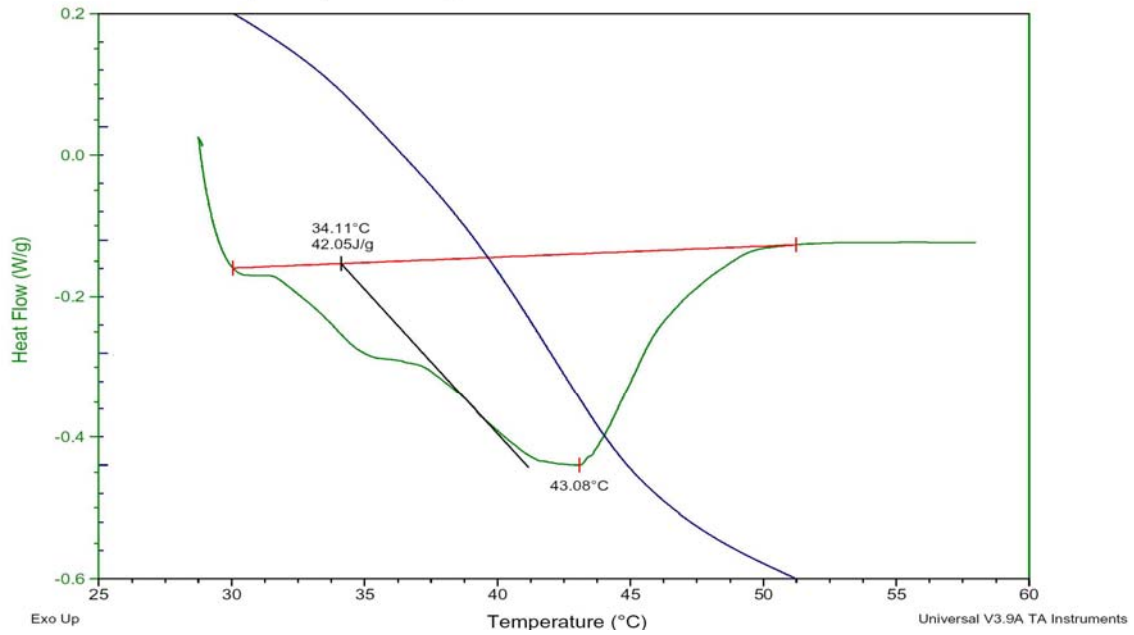


Porcentaje de sólidos grasos T = 55°C, Presión = 55 psi, 3.0% Cat.

Sample: T=35°C, P=55 psi, 3.0% Cat
Size: 7.0000 mg
Method: Solidos en grasas
Comment: Datos determinar porcentaje de solidos en grasas.

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\1.029
Operator: G.A.M.
Run Date: 08-Mar-05 09:24
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

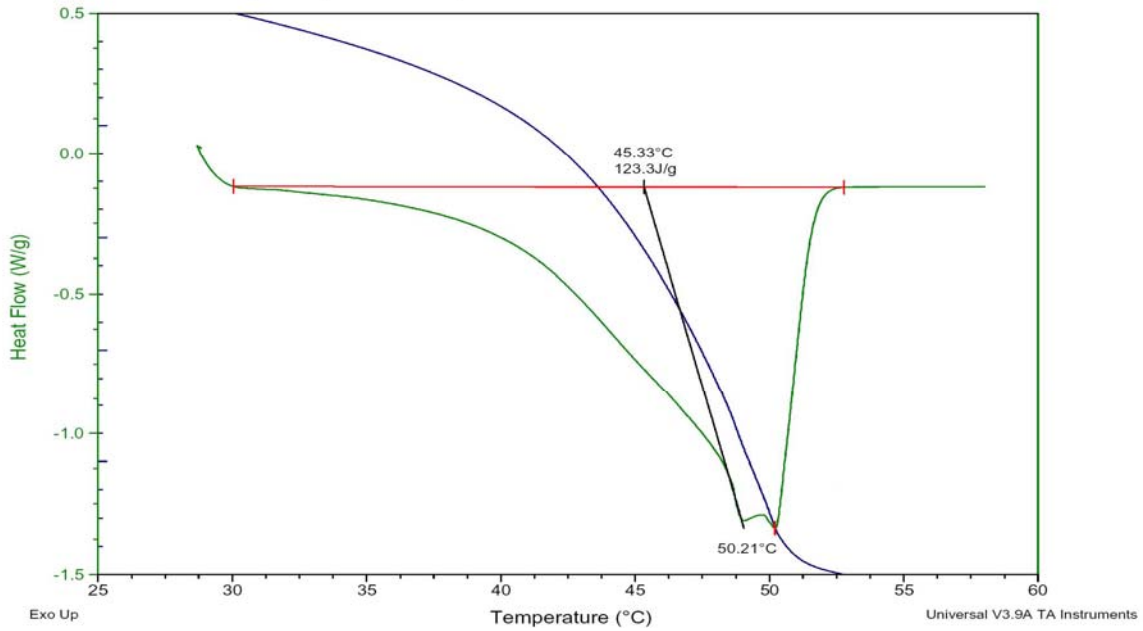


Porcentaje de sólidos grasos T = 35°C, Presión = 55 psi, 3.0% Cat.

Sample: T=75°C, P=40 psi, 3.0% Cat
Size: 7.0000 mg
Method: Solidos en grasas
Comment: Datos determinar porcentaje de solidos en grasas.

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\1.030
Operator: G.A.M.
Run Date: 08-Mar-05 10:30
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

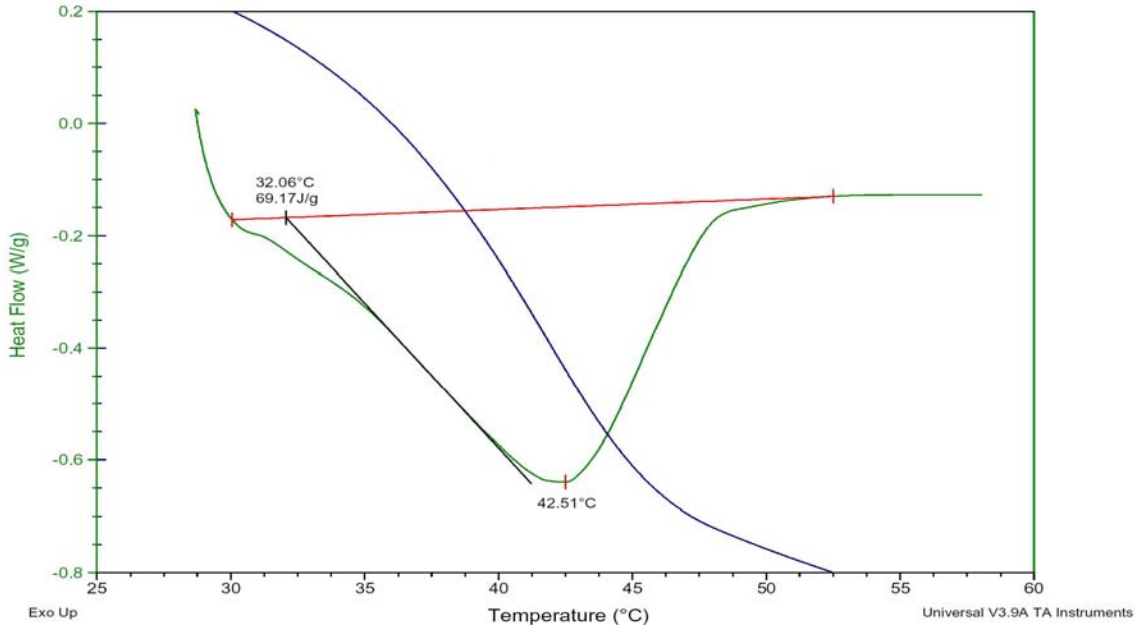


Porcentaje de sólidos grasos T = 75°C, Presión = 40 psi, 3.0% Cat.

Sample: T=55°C, P=40 psi, 3.0% Cat
Size: 8.0000 mg
Method: Sólidos en grasas
Comment: Datos determinar porcentaje de sólidos en grasas.

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\1.031
Operator: G.A.M.
Run Date: 08-Mar-05 11:15
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

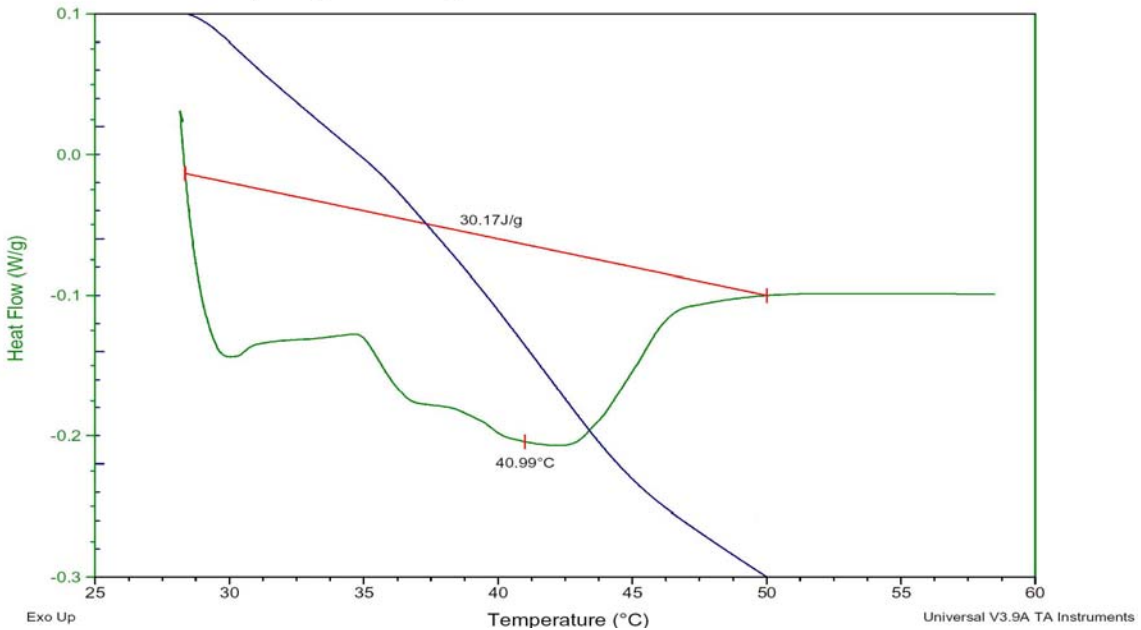


Porcentaje de sólidos grasos T = 55°C, Presión = 40 psi, 3.0% Cat.

Sample: T=35°C, P=40 psi, 3.0% Cat
Size: 8.0000 mg
Method: Sólidos en grasas
Comment: Datos determinar porcentaje de sólidos en grasas.

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\1.032
Operator: G.A.M.
Run Date: 08-Mar-05 14:16
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

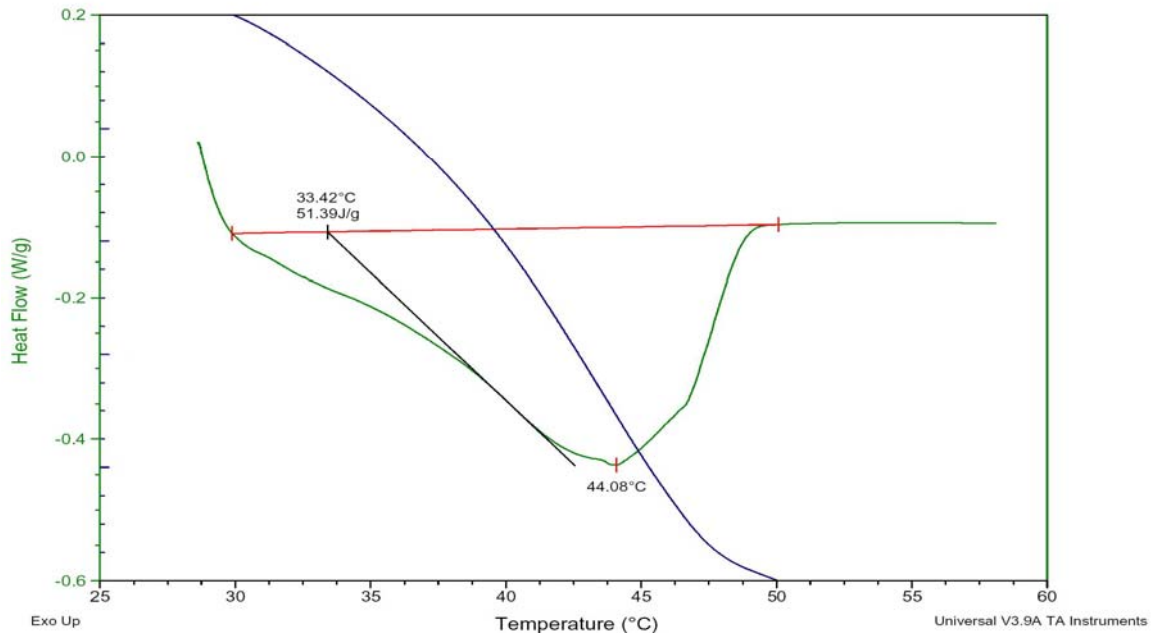


Porcentaje de sólidos grasos T = 35°C, Presión = 40 psi, 3.0% Cat

Sample: T=75°C, P=55 psi, 1.0% Cat
Size: 8.0000 mg
Method: Solidos en grasas
Comment: Datos determinar porcentaje de solidos en grasas.

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\1.033
Operator: G.A.M.
Run Date: 08-Mar-05 15:02
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

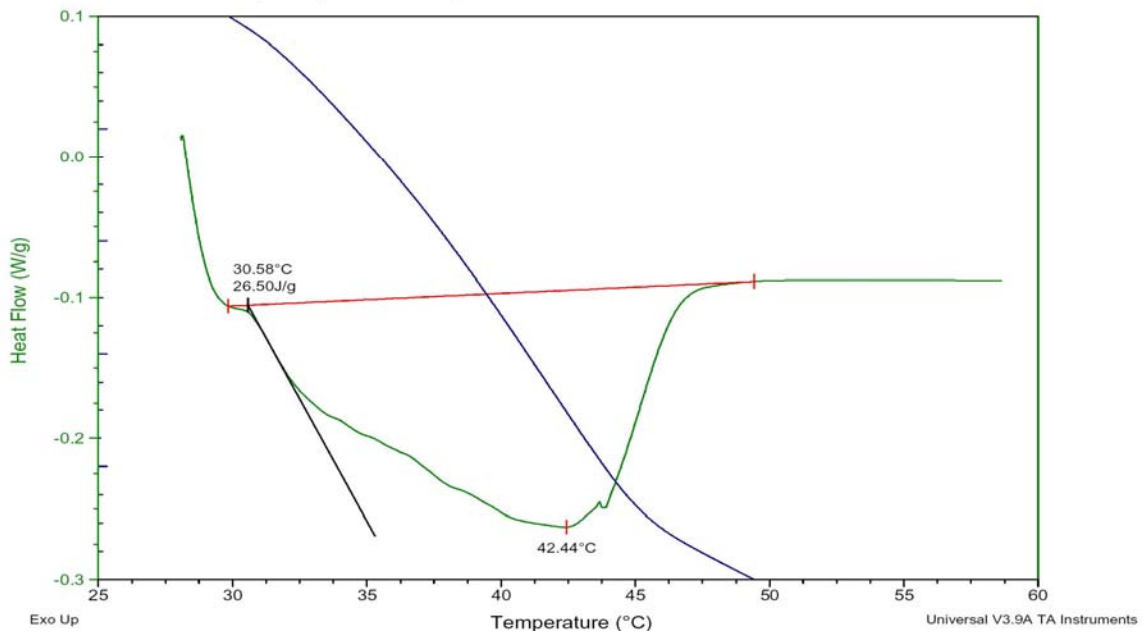


Porcentaje de sólidos grasos T = 75°C, Presión = 55 psi, 1.0% Cat.

Sample: T=55°C, P=55 psi, 1.0% Cat
Size: 8.0000 mg
Method: Solidos en grasas
Comment: Datos determinar porcentaje de solidos en grasas.

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\1.034
Operator: G.A.M.
Run Date: 08-Mar-05 15:41
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

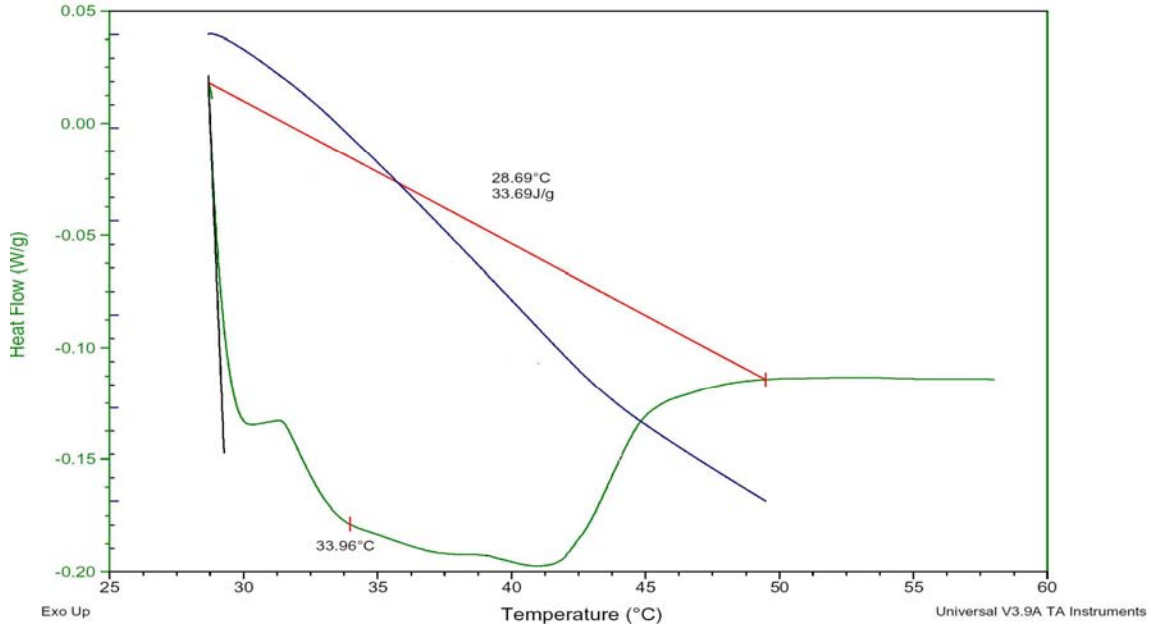


Porcentaje de sólidos grasos T = 55°C, Presión = 55 psi, 1.0% Cat.

Sample: T=35°C, P=55 psi, 1.0% Cat
Size: 10.0000 mg
Method: Solidos en grasas
Comment: Datos determinar porcentaje de solidos en grasas.

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\1.035
Operator: G.A.M.
Run Date: 08-Mar-05 16:22
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

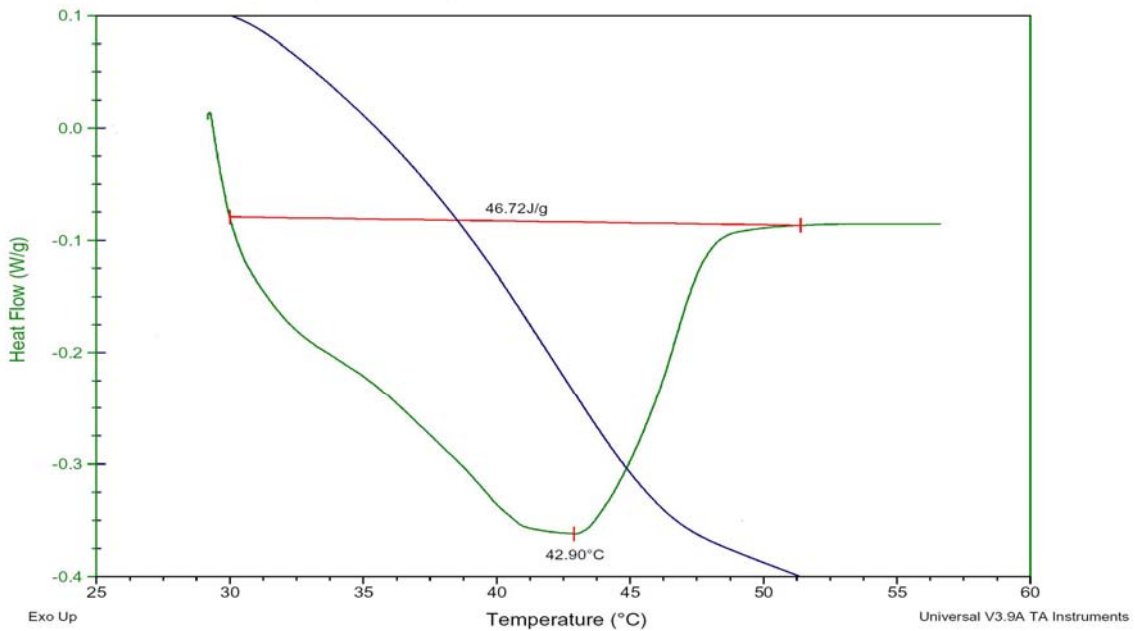


Porcentaje de sólidos grasos T = 35°C, Presión = 55 psi, 1.0% Cat

Sample: T=75°C, P=40 psi, 1.0% Cat
Size: 6.0000 mg
Method: Solidos en grasas
Comment: Datos determinar porcentaje de solidos en grasas.

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\1.036
Operator: G.A.M.
Run Date: 08-Mar-05 17:00
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

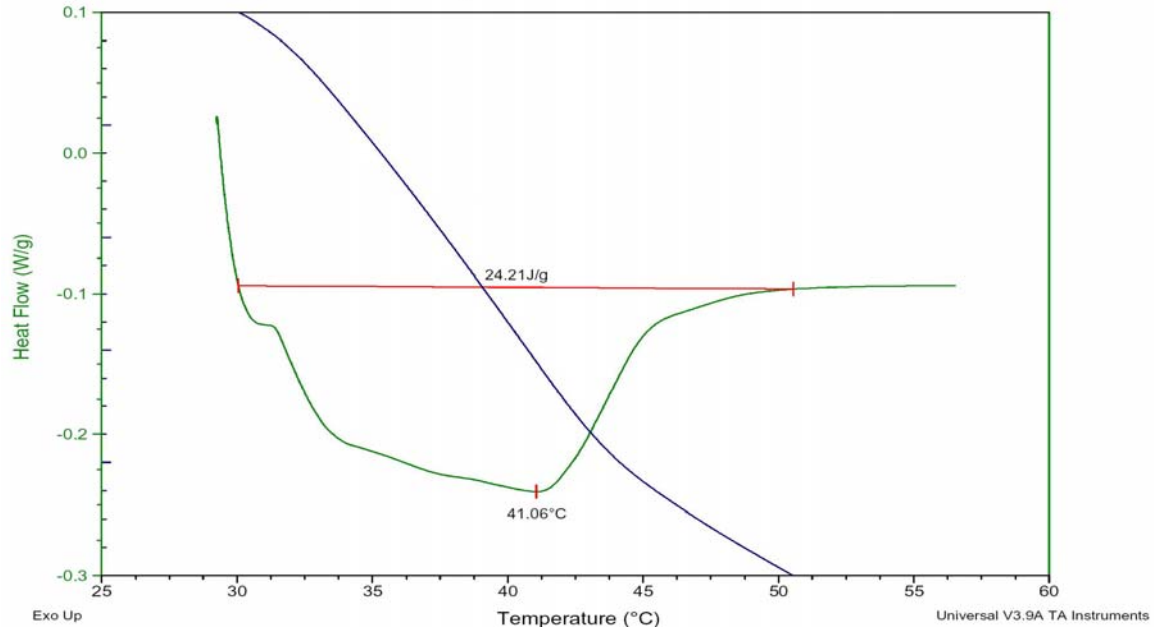


Porcentaje de sólidos grasos T = 75°C, Presión = 40 psi, 1.0% Cat.

Sample: T=55°C, P=40 psi, 1.0% Cat
Size: 6.0000 mg
Method: Solidos en grasas
Comment: Datos determinar porcentaje de solidos en grasas.

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\1.038
Operator: G.A.M.
Run Date: 08-Mar-05 18:08
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

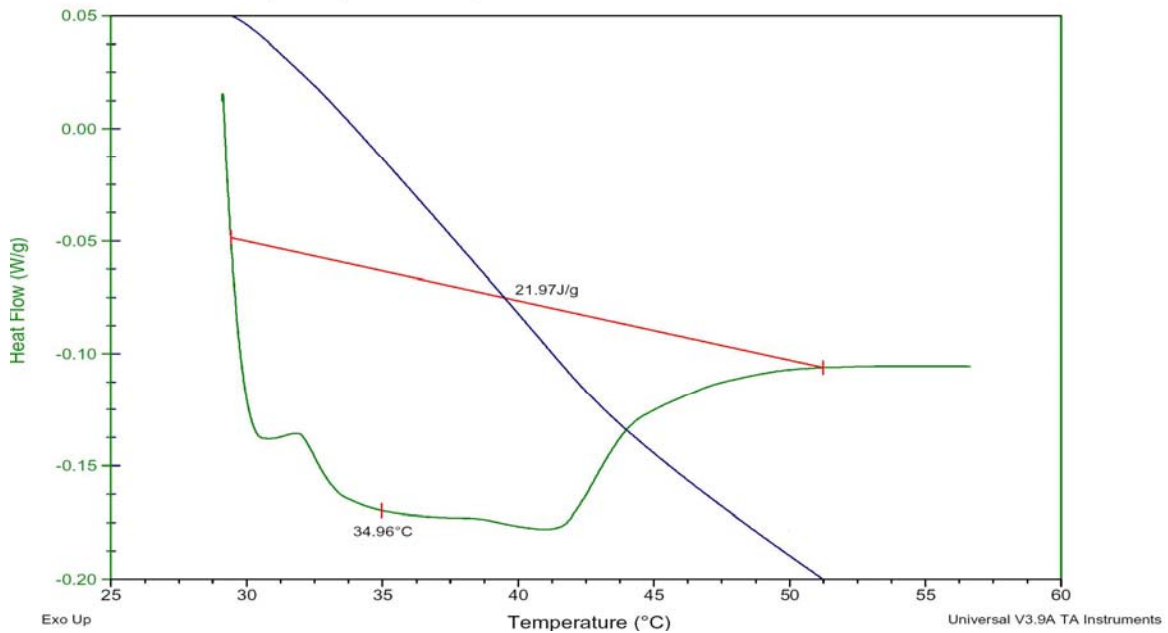


Porcentaje de sólidos grasos T = 55°C, Presión = 40 psi, 1.0% Cat.

Sample: T=35°C, P=40 psi, 1.0% Cat
Size: 6.0000 mg
Method: Solidos en grasas
Comment: Datos determinar porcentaje de solidos en grasas.

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\1.037
Operator: G.A.M.
Run Date: 08-Mar-05 17:33
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



Porcentaje de sólidos grasos T = 35°C, Presión = 40 psi, 1.0% Cat.