



Universidad
Zaragoza

1542

Trabajo Fin de Carrera

ESTUDIO DEL PROCESO DE HIDROGENACIÓN DE GRASAS

Autor/es

Diego Auría Pérez

Director/es

Eva Francés Pérez

Escuela de ingeniería y arquitectura
Septiembre 2015



Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza

**PROPIUESTA y ACEPTACIÓN DEL
PROYECTO FIN DE CARRERA DE INGENIERÍA TÉCNICA**

DATOS PERSONALES

APELLIDOS, Nombre

AURIA PÉREZ, DIEGO

Nº DNI 29134317-X Dirección C/ JOSE PELLICER 50, 9^o B

C.P. 50.007 Localidad ZARAGOZA

Provincia ZARAGOZA Teléfono 659-987891 NIA: 500825

Firma:

DATOS DEL PROYECTO FIN DE CARRERA

INGENIERIA TECNICA INDUSTRIAL, Especialidad QUÍMICA

TITULO ESTUDIO DEL PROCESO DE HIDROGENACIÓN
DE GRASAS

PROYECTO TIPO A TIPO B

DIRECTOR _____

VERIFICACIÓN EN SECRETARÍA

El alumno reúne los requisitos académicos (1) para la adjudicación de Proyecto Fin de Carrera

SELLO DEL CENTRO

EL FUNCIONARIO DE SECRETARIA

Fdo.: _____

SE ACEPTE LA PROPUESTA DEL PROYECTO (2)

En Zaragoza, a 2 de SEPTIEMBRE de 2.015

Fdo.: EVA FRANCES

DIRECTOR DEL PFC

SE ACEPTE EL DEPÓSITO DEL PROYECTO

En Zaragoza, a 2 de SEPTIEMBRE de 2.015

Fdo.: EVA FRANCES

DIRECTOR DEL PFC

(1) Requisitos académicos: tener pendientes un máximo de 24 créditos o dos asignaturas para finalizar la titulación.

(2) Para que la propuesta sea aceptada por el Director, es imprescindible que este impreso esté sellado por la Secretaría de la EINA una vez comprobados los requisitos académicos.

RESUMEN

De las grasas, ya sean animales o vegetales, se extraen gran cantidad de compuestos que, una vez procesados, abarcan un amplísimo espectro en cuanto a diferentes campos de la industria se refiere (alimentación, jabones, cosmética, plásticos...).

En el presente proyecto se realizará un camino desde las diferentes materias grasas más comunes en el ámbito industrial, explicando las características y composiciones de cada una de ellas, así como de los productos obtenidos más significativos.

Se explicarán también los procesos químicos más comunes a los que son sometidas dichas grasas, como son la hidrólisis o desdoblamiento de grasas, hasta la obtención del ácido graso y la concentración y destilación de glicerina proveniente de las aguas glicerinosas de este proceso, la destilación de ácidos grasos, obteniendo un ácido graso totalmente limpio de impurezas, y un estudio más exhaustivo de la hidrogenación de las grasas.

Dentro del proceso de hidrogenación de grasas se detallará tanto el proceso químico en sí, definiendo y explicando las diferentes variables de proceso, como su aplicación real en la industrial, mostrando las características de un reactor de hidrogenación y los equipos auxiliares necesarios para llevar a cabo este proceso.

INDICE

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN A LA HIDROGENACIÓN	8
CAPÍTULO 2: MATERIAS PRIMAS, PRODUCTOS, CARACTERIZACION Y PROCESOS EN LA HIDROGENACION DE GRASAS	10
 2.1. <i>Materias primas</i>	10
 2.1.1. <i>Grasas de origen animal</i>	10
 2.1.2. <i>Grasas de origen vegetal</i>	14
 2.2 <i>Productos</i>	17
 2.3. <i>Caracterización de materias primas y productos</i>	20
 2.4. <i>Procesos</i>	22
 2.4.1. <i>Desdoblamiento</i>	22
 2.4.2. <i>Hidrogenación</i>	25
 2.4.2.1. <i>Teoría de la catálisis</i>	25
 2.4.2.2. <i>Energía de activación y catálisis</i>	26
 2.4.2.3. <i>Naturaleza preferente del proceso</i>	29
 2.4.2.4. <i>Catalizador</i>	30
 2.4.2.5. <i>Hidrógeno</i>	32
 2.4.2.6. <i>Mecanismo de interacción de los productos reaccionantes</i>	34
 2.4.2.7. <i>Teoría de la hidrogenación</i>	36
 2.4.2.8. <i>Hidrogenación selectiva</i>	43
 2.4.2.9. <i>Orden de la reacción y velocidades de la misma</i>	47
 2.4.2.10. <i>Isomerización</i>	53
 2.4.2.11. <i>Efectos de los isómeros trans</i>	55
 2.4.2.12. <i>Hidrogenación tradicional</i>	56
 2.4.3. <i>Destilación de ácidos grasos</i>	59

2.4.3.1. Proceso de destilación total	61
2.4.3.2. Planta de destilación	63
2.4.4. Concentración y destilación de glicerina	64
CAPÍTULO 3: PROCESO DE FABRICACIÓN.....	65
3.1. Descripción de las etapas del proceso productivo	65
 3.1.1. Carga del reactor	65
 3.1.2. Calentamiento y proceso de vacío	65
 3.1.3. Adición de catalizador	66
 3.1.4. Hidrogenación	66
 3.1.5. Enfriamiento de la reacción	67
 3.1.6. Descarga	67
 3.1.7. Filtrado	68
3.2. Proceso productivo	68
3.3. Reactor.....	69
3.4. Equipos auxiliares	73
 3.4.1. Bomba de carga	73
 3.4.2. Caudalímetro	73
 3.4.3. Tuberías	73
 3.4.4. Depósito de descarga	74
 3.4.5. Filtro desniquelación	74
CAPÍTULO 4: BIBLIOGRAFÍA	76

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN A LA HIDROGENACIÓN

El proceso industrial de hidrogenación en fase líquida de grasas y aceites fue patentado en 1902 por W. Normann después que P. Sabatier demostrara que los dobles enlaces de hidrocarburos ligeros podían ser hidrogenados en fase vapor utilizando catalizadores de níquel o metales nobles.

La primera planta de hidrogenación de grasas y aceites fue construida en Inglaterra en 1907 y Procter & Gamble adquirió los derechos sobre la patente de Normann en 1911. Con el transcurso de los años, la producción de grasas y aceites provenientes de fuentes vegetales ha mostrado una creciente preferencia sobre aquellas provenientes de recursos animales debido al cambio alimenticio de los consumidores.

El proceso moderno de hidrogenación tuvo su origen en el trabajo clásico de P. Sabatier y Senders, llevado a cabo durante los años 1897-1905, en el cual se demostró la posibilidad de efectuar la hidrogenación de productos orgánicos, no saturados, en un aparato sencillo y sin que se produzcan reacciones perjudiciales, empleando catalizadores de níquel u otro metal relativamente barato.

En realidad, las experiencias de Sabatier se circunscribieron a la hidrogenación en fase gaseosa, por lo cual no se pudo aplicar la técnica directamente a los triglicéridos, relativamente no volátiles. W. Normann, en 1903, patentó un proceso para la hidrogenación de aceites grasos en fase líquida. La propiedad de esta patente pasó posteriormente a la firma inglesa “Joseph Crosfield & Sons”, empleándose la hidrogenación en Inglaterra, ya en 1906 o quizá antes, aunque en escala moderada, para el tratamiento de aceite de ballena. Sin embargo, el proceso se utilizó en mayor escala, potencialmente, en Estados Unidos, en donde el enorme producción de aceites de algodón estaba esperando nuevas técnicas capaces de transformarlo en grasas plásticas comestibles, más de acuerdo con las costumbres y tradiciones de los norteamericanos.

En 1909, “Procter & Gamble Company” adquirió los derechos para América de la patente de Crossfield y lanzó al mercado en 1911 su grasa plastificante para cocina, marca Crisco, obtenida por hidrogenación del aceite de algodón. La promoción y

venta de este producto se hizo con tanto éxito que despertó el interés de los otros fabricantes americanos. Más tarde, se invalidó por los tribunales la patente Burchernal, de límites muy extensos, por lo que “Procter & Gamble” fabricaba entonces estas grasas plastificantes, y se abrió el camino para la manufactura de productos parecidos por otras casas. [1]

A continuación se detalla una breve explicación, que será luego más ampliamente extendida, sobre el proceso de hidrogenación de grasas.

La hidrogenación de una grasa consiste en la adición directa de hidrógeno a los enlaces dobles de las cadenas de los ácidos grasos, dicha reacción se muestra en la Figura 1.1:

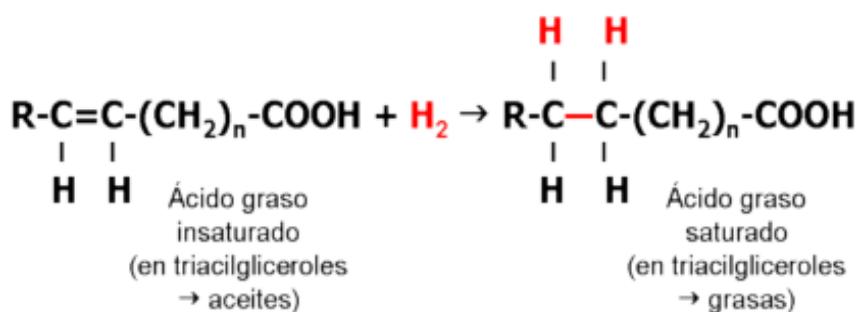


Figura 1.1. Reacción de hidrogenación de una grasa.

En principio, la hidrogenación es un procedimiento de transformación de los aceites líquidos en grasas semisólidas, de consistencia plástica, adecuada para la fabricación de grasas de cocina o margarinas, así como aditivos para pinturas, detergentes, suavizantes, plásticos, etc. En la hidrogenación, se obtienen también otras ventajas, tales como aumento de la estabilidad y mejora del color de la grasa.

CAPÍTULO 2: MATERIAS PRIMAS, PRODUCTOS, CARACTERIZACION Y PROCESOS EN LA HIDROGENACION DE GRASAS

2.1. Materias primas

El término grasa se define como nombre genérico de substancias orgánicas, muy abundantes en los tejidos de plantas y animales, formados por la combinación de ácidos grasos y glicerina.

En este apartado se describirán las materias primas más comunes en la hidrogenación de grasas, tanto animales como vegetales, teniendo especial atención en las que se consideran más utilizadas, y por tanto más interesantes. Se separaran según sea su procedencia, de esta manera se observan dos tipos de grasas que son grasas de origen animal y grasas de origen vegetal.

2.1.1. Grasas de origen animal

Este grupo está formado por las grasas procedentes del cuerpo de los animales terrestres, las cuales se caracterizan por su alto contenido en ácidos grasos, C₁₆ y C₁₈, y por tener un grado comparativamente bajo de instauración; sus ácidos no saturados son principalmente el oleico y el linolenico. Aunque las grasas de este grupo son semejantes a las grasas vegetales en cuanto a su composición en ácidos, son completamente diferentes de ellas en cuanto a la configuración de sus glicéridos. Se caracterizan por contener importantes cantidades de glicéridos totalmente saturados, lo que les hace adquirir su típica propiedad de plásticos.

Son importantes grasas comestibles y se usan con este fin todas las porciones aprovechables de su producción total; sin embargo, debido a que en algunos casos proceden de animales o partes del cuerpo inservibles como alimentos, una porción considerable de la producción total aparece en el mercado como grasa no comestible

y se usa principalmente en la preparación de jabones, suavizantes, etc., De los que se pueden considerar como ingrediente básico.

Las grasas animales tienen generalmente precios inferiores a las grasas vegetales.

A continuación, se explican, algunas de las grasas animales más típicas en los distintos procesos de hidrogenación. Las características de estas materias se definen en el apartado 2.3 de esta memoria.

- a. Manteca de cerdo: Es una grasa normalmente de alta calidad.
 - Color: De color casi transparente, suele tener un máximo de 3, en la escala Gardner, para ser considerada aceptable. Su color mejora hasta valores <1 después de ser hidrogenada, debido a la ruptura de algunos grupos cromóforos.
 - Índice de acidez: Su índice de acidez debe ser <1, ya que depende cual sea el destino del producto muchas veces se utilizada en su forma neutra sin ser hidrolizado.
 - Índice de saponificación: Se toma un valor promedio de 205.
 - Índice de yodo: Los valores del índice del yodo en la manteca de cerdo se encuentran entre 60-70.

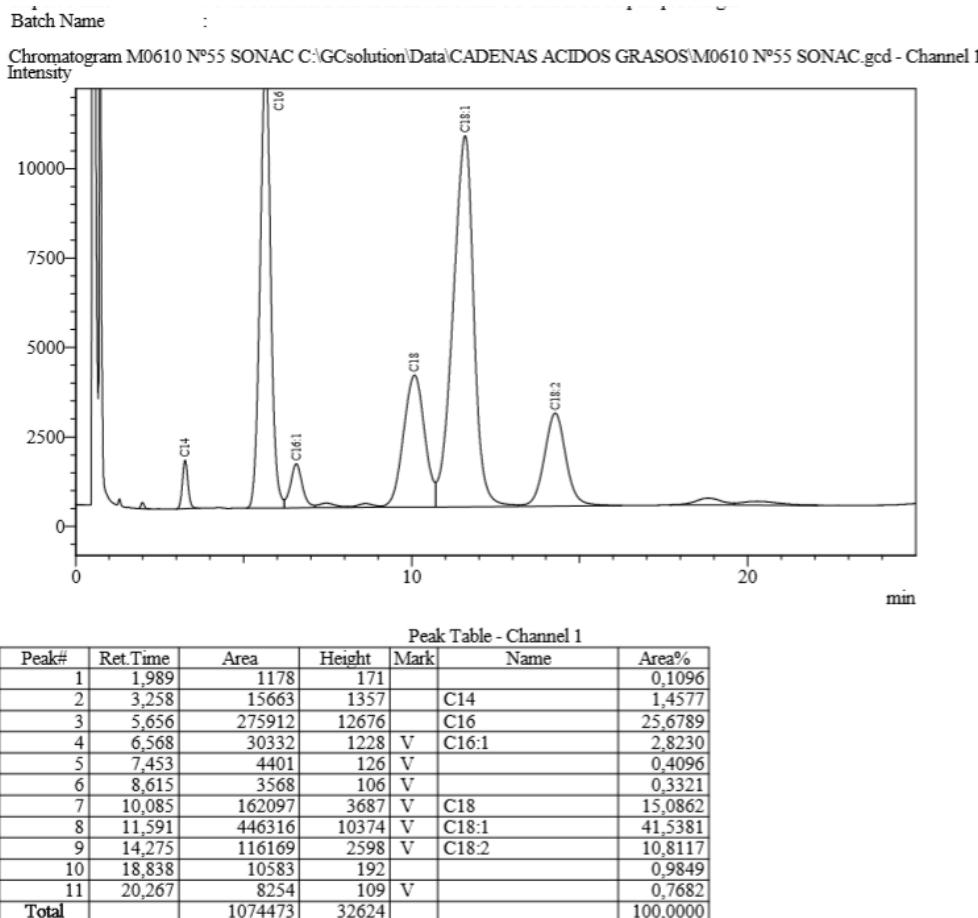


Figura 2.1. Cromatograma de la manteca de cerdo

En la Figura 2.1 se puede apreciar como las especies mayoritarias son el ácido oleico (C18:1), con un 41.53%, y el ácido palmítico (C16) con un valor de 25.68%. Se observan también que los otros compuestos mayoritarios, aunque en menor proporción, son el ácido esteárico (C18) y el ácido linoleico (C18:2). Por lo que hay una proporción de C18, atendiendo a todas las especies con ese número de carbonos, cercana a un 67.5%. Por esto la manteca de cerdo es una grasa muy utilizada en la fabricación de ácido esteárico realizando una hidrogenación total de dicha grasa.

b. Sebo de buey: Dentro de este tipo de grasa se encuentran gran cantidad de calidades. Siendo las que tienen un valor más bajo de color, las

más empleadas, para así conseguir un color del producto final que entre dentro de las especificaciones para cuyo uso final sea obtenido.

- Color: El valor límite estimado para este tipo de grasa suele considerarse 9.5, en la escala Gardner. Pero como se ha dicho anteriormente, cuanto más bajo sea este valor, la grasa será de mayor calidad, estará más limpia de impurezas, lo que ahorrara costes en el proceso productivo, y será más factible conseguir un producto acabado dentro de especificaciones en cuanto a color se refiere.
- Índice de acidez: Se toma como valor máximo, para considerarla aceptable como materia prima, un máximo de 15.
- Índice de saponificación: Tiene un valor promedio de 203.
- Índice de yodo: El índice de yodo en la grasa de buey suele rondar las 70 unidades de yodo.

Tabla 2.1. Composición sebo de buey.

COMPUESTO	PORCENTAJE
Ácido mirístico C14:0	3.2
Ácido palmítico C16:0	24.8
Ácido palmitoleico C16:1	3.2
Ácido esteárico C18:0	21.3
Ácido oleico C18:1	38.3
Ácido linoleico C18:2	2.0
Ácido linolénico C18:3	Trazas

El sebo de buey es una grasa especialmente rica en ácidos grasos de cadena de 18 carbonos, especialmente en ácido oleico (C18:1), siendo esta la especie mayoritaria en su composición. El ácido palmítico también se encuentra en una concentración importante (24.8%) dentro de este tipo de grasas.

- c. Grasa animal técnica: Esta es una mezcla de grasas animales de baja calidad. Son mezclas de grasas animales o vegetales, oleína nacionales o de

importación, grasas recicladas y productos de destilación. Estas grasas se formulan en base a criterios técnicos tales como contenidos en humedad, impurezas e insaponificables, ácidos grasos libres, instauración, etc. Su composición puede variar, aunque suele ser utilizadas para destilar aceite esteárico después de un proceso de hidrolisis y su posterior hidrogenación.

- Color: Se aceptan las grasas de este tipo hasta un máximo de 12 Gardner.
- Índice de acidez: En este caso se aceptan hasta acideces con un máximo de 20.
- Índice de saponificación: Suele oscilar entre 200-202.
- Índice de yodo: El índice de yodo de este tipo de grasa se encuentra entre las 50-60 unidades.

2.1.2. Grasas de origen vegetal

Las grasas de origen vegetal son obtenidas por distintos procedimientos a partir de frutos o semillas sanas y limpias. Una de sus propiedades característica es la de reblanecerse y fundirse dentro de un estrecho margen de temperaturas. Su consistencia específica no es debida a la presencia de ácidos de bajo peso molecular, sino más bien a la configuración espacial de sus glicéridos. Aunque todos contienen un 50% o más de ácidos saturados, C₁₄ a C₁₈, estos se agrupan con los no saturados (oleico y linolenico) en los glicéridos, de forma que se imposibilita casi por completo, la formación de triglicéridos saturados.

Las grasas vegetales son productos de alto precio y se usan principalmente en la preparación de productos farmacéuticos.

- a. Aceite de palma refinado RBD: Se obtiene del mesocarpio de la fruta de la palma de aceite, *Elaeis guineensis Jacq.* y sus variedades, por proceso de

extracción mecánica o por solventes, el cual es sometido a un proceso de refinación física o química que le elimina el contenido de ácidos grasos, color y humedad e impurezas. Es rico en acido palmítico.

- Color: Color máximo aceptado 2 Gardner.
- Índice de acidez: Acidez máxima 1.
- Índice de saponificación: Tiene un valor de 207.
- Índice de yodo: Máximo 40.

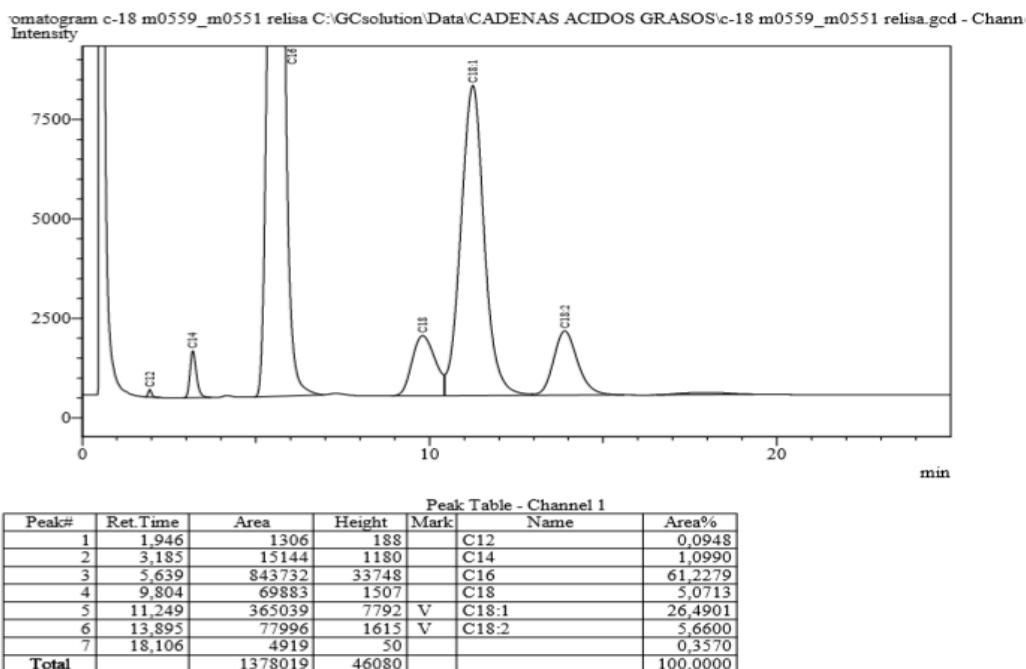


Figura 2.2. Cromatograma del aceite de palma refinado

Como se observa en la Figura 2.2, el aceite de palma refinado tiene una composición especialmente rica en acido palmítico (C16), seguida por los ácidos grasos con una cadena de 18 carbonos, ácido esteárico (C18), ácido oleico (C18:1) y ácido linoleico (C18:2).

- b. Aceite de girasol: Se obtiene de las semillas de la planta *Helianthus annuus*. En esta bruto tiene un color ambarino y, cuando se refina, lo adquiere amarillo pálido, semejante al de muchos otros aceites de semillas.

Tabla 2.2. Características y composición (porcentaje en peso) del aceite de girasol.
[2]

<i>Analisis</i>	<i>Jamieson y Baughman a</i>	<i>Barker y col.b</i>
Indice de iodo	130,8	139,3
Indice de saponificación	188,0	—
Densidad a 25°/25°C	0,9193	—
Indice de refracción a 20°C	1,4736	—
Materia insaponificable, %	1,20	—
Acidos grasos		
Palmítico	3,6	6,4
Esteárico	2,9	1,3
Aráquico	0,6	4,0
Behénico	—	0,8
Lignocérico	0,4	—
<i>Total saturados</i>	7,5	12,5
Oleico	34,0	21,3
Linólico	57,5	66,2
<i>Total no saturados</i>	91,5	87,5

La composición del aceite de girasol, según dos grupos de analistas, aparece en la Tabla 2.2. De los dos aceites, la muestra examinada por Jamieson y Baughman procede de semillas de los Estados Unidos, y la de Barker y colaboradores, de Argentina. Se puede apreciar como el aceite de girasol tiene un porcentaje altísimo en ácidos grasos no saturados y en especial de ácido linólico (linoleico), de ahí su valor en el índice de yodo (130-139).

- c. Aceite de ricino: El aceite de ricino es el único aceite comercial que contiene una cantidad considerable de hidroxiácidos. El aceite de ricino se distingue de los demás por su alto índice de acetilo o hidroxilo; y de otros aceites con un índice de iodo semejante, por su alta densidad. Una vez hidrogenado tiene un punto de fusión anormalmente alto (86-88°C).

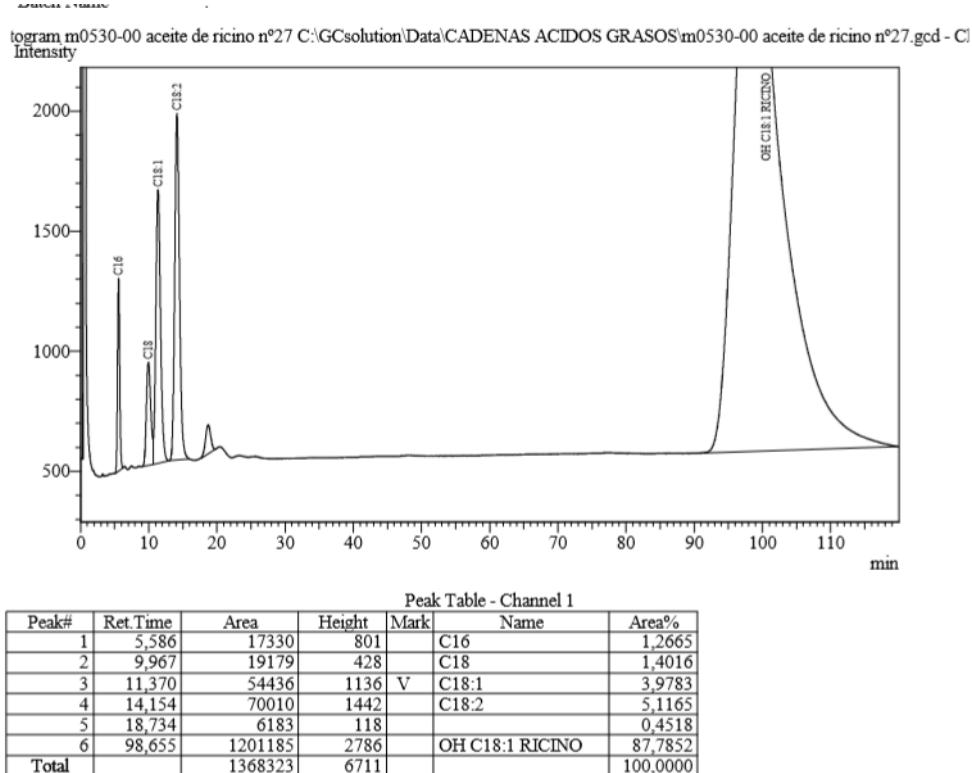


Figura 2.3. Cromatograma del aceite de ricino

En cuanto al aceite de ricino, es una de las pocas fuentes de glicéridos naturales, en el cual aproximadamente un 90% del contenido de ácidos grasos está constituido por ácido rincinoléico (OH C18:1 RICINO), con la peculiaridad de ser un ácido graso de 18 carbonos con un doble enlace en los carbonos 9 y 10 y un grupo hidroxilo en el carbono 12.

2.2 Productos

Los ácidos grasos se definen como sustancias ternarias de carácter ácido, cuya molécula la forman dos átomos de oxígeno y doble número de átomos de hidrógeno que de carbono.

Tabla 2.3. Ácidos grasos más importantes. [3]

Número de C	<i>Nombre del ácido</i>		<i>Fórmula del ácido insaturado</i>
	Saturado	Insaturado	
4	Butírico	-	
6	Caprónico	-	
8	Caprilico	-	
10	Caprílico	Caproleíco	$CH_2=CH-(CH_2)_7-COOH$
12	Láurico	Laurénico	$CH_3-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$
14	Mirístico	Miristoleíco	$CH_3-(CH_2)_3-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$
16	Palmítico	Palmitoleíco	$CH_3-(CH_2)_3-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$
18	Esteárico	Oleico	$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$
18	-	Linoleíco	$CH_3-(CH_2)_{12}-CH=CH-CH_2-(CH_2)_6-COOH$
18	-	Linolénico	$CH_3-(CH_2-CH=CH)_2-(CH_2)_7-COOH$
18	-	Elaosteárico	$CH_3-(CH_2)_3-(CH=CH)_3-(CH_2)_7-COOH$
20	Aráquido	Araquidónico	$CH_3-(CH_2)_{12}-(CH=CH-CH_2)_{12}-COOH$
22	Behénico	Erúcico	$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_{11}-COOH$
22	Clupanodónico		$CH_3-(CH_2-CH=CH-CH_2)_2-CH=CH-CH_2-(CH_2-CH=CH-CH_2)_2-CH_2-COOH$
24	Lignocérico	-	
26	Cerótico	-	

- **Ácido esteárico:** En la industria del caucho, derivados del ácido esteárico son utilizados en la mezcla de sustancias que se adicionan al caucho para controlar flexibilidad u otras propiedades del producto final.

Algunos estearatos son utilizados por la industria polimérica como lubricantes, agentes antiestáticos y agentes desmoldantes.

El ácido esteárico utilizado en la fabricación de velas mejora la apariencia, luminosidad, durabilidad y desmoldado.

En crayones, provee mejor dispersión de tinturas, mejor absorción y retención en el papel, entre otras.

- **Ácido oleico:** El ácido oleico se utilizan como lubricante en las industrias metalúrgicas, textil y del petróleo.

En la industria agroquímica y química se utiliza ácido oleico como aditivo para mejorar las características de algunos productos.

Aunque en menor proporción, la industria cosmética consume el ácido oleico para una variada gama de aplicaciones, como mantener humedad de espumas de afeitar, mejorar detergencia en champús, entre otros.

- Ácidos grasos destilados: Los ácidos grasos destilados son especialmente adecuados para la fabricación de jabones de alta calidad y suavizantes para la ropa. Sus derivados, se utilizan mayormente en la producción de caucho sintético y lubricantes.
- Ácidos grasos fraccionados: Los ácidos grasos fraccionados son utilizados principalmente en cosmética, derivatizados en sus ésteres y sales. En polvos, combinados con productos inorgánicos, proveen sensación de suavidad y untuosidad, adherencia a la piel y resistencia al agua. En shampoos, espumas de baño y productos de limpieza, los ésteres de AG son utilizados como agentes engrasantes, modifican la viscosidad y mejoran la tolerancia en la piel, entre otras propiedades.
- Ácidos grasos vegetales: Los ácidos grasos vegetales se utilizan para la obtención de resinas alquídicas, mediante su condensación con glicerina y ácido ftálico, en la formulación de pinturas y barnices. Los AGD de soja además tienen aplicación en la fabricación de cápsulas de lecitina de soja.

No obstante, los campos de aplicación de los ácidos grasos y sus derivados son tan amplios como puede observarse en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4. Tabla aplicaciones de los ácidos grasos. [4]

Aplicación	C ₂₂ ⁺	C ₂₂ ⁺ - C ₂₀ ⁺	C ₁₈	C ₁₈ ⁺	C ₁₆	C ₁₄	C ₁₂	C ₁₀	C ₈
Jabones y tensoactivos			X	X	X	X	X		
Cosméticos. Productos farmacéuticos			X	X	X	X	X	X	X
Productos textiles (suavizantes y tensoactivos)		X	X		X	X			
Pinturas y barnices		X	X	X	X			X	X
Caucho			X	X		X		X	X
Velas y ceras	X		X	X					
Desinfectantes e insecticidas				X				X	X
Plásticos (resinas alquídicas)		X	X	X			X	X	X
Papelería			X	X					
Lubricantes			X	X					
Emulgentes, agentes de flotación		X	X	X	X		X	X	X

2.3. Caracterización de materias primas y productos

En el presente apartado se describirán los parámetros a tener en cuenta y a analizar, que indicaran la calidad de la grasa y otros datos indispensables a la hora de tratarla en los procesos químicos que se van a indicar:

- a. Índice de acidez (UNE 55011): Mide el grado de hidrolisis de una grasa y se define como el número de miligramos de KOH requeridos para neutralizar los ácidos grasos libres en un gramo de grasa.

También puede expresarse la acidez de una grasa en forma de porcentaje de ácidos grasos libres, suponiendo en el cálculo, que los ácidos tienen un peso molecular igual al del ácido oleico. La relación entre el número de ácido y el porcentaje en ácidos grasos libres, calculados como ácido oleico, es la siguiente:

1 unidad de numero de ácido = 0.503% de ácidos grasos libres.

- b. Índice de saponificación (UNE 55012): Se define como el número de miligramos de KOH requeridos para saponificar un gramo de grasa. Es una medida aproximada del peso molecular, ya que se incluyen los ácidos grasos libres junto con los glicéridos.
- c. Tasa de hidrolisis: Se calcula dividiendo el índice de acidez entre el índice de saponificación, en tanto por ciento. Y se refiere al porcentaje de grasa que se ha hidrolizado respecto a lo que sería una hidrolización completa. Su valor debe estar por encima del 95%.
- d. Color: El color de la grasa es unos de los factores admitidos para determinar su calidad, ya que los aceites más oscuros necesitan más tratamientos más costosos para transformalos en productos con color claro aceptable.

La medición del color se realiza mediante un espectrofotómetro y las escalas más utilizadas son la escala Gardner, que mide la sombra del color amarillo, y la escala Lovibond, que consiste en las lecturas de rojo, amarillo, azul y neutro, aunque las lecturas del rojo y el amarillo son las más usadas.

- e. Índice de yodo (UNE 55012 / 3): El índice de yodo es una medida de la instauración de los ácidos grasas, y se expresa en términos del número de centigramos de yodo absorbido por gramo de muestra (% de yodo absorbido).

Indicaremos ya que en la reacción de hidrogenación, que es exotérmica, la temperatura de la reacción aumenta entre 1.4 -1.6 °C por cada unidad de índice de yodo bajado.

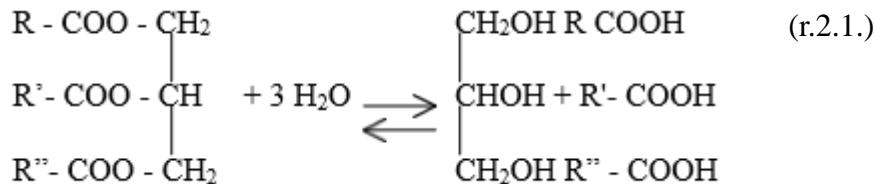
- f. Cromatografía gaseosa (UNE 55037): La muestra de grasa, o ácido graso, es derivatizada para obtener los esteres metílicos de los ácidos grasos. Luego estos son analizados por chromatografía gaseosa, de modo que se determina el porcentaje de cada ácido graso (distribución de cadenas).

2.4. Procesos

Según cual sea el producto deseado, la grasa (ya sea animal o vegetal), sigue una serie de procesos químicos. Se pasará a explicar cada uno de los principales procesos y el efecto que tienen sobre la materia grasa.

2.4.1. Desdoblamiento

La reacción general de desdoblamiento es la hidrólisis, se observa la forma general en la Reacción 2.1:



Que por operar con exceso de agua resulta prácticamente como monomolecular. El producto de la reacción es una capa acuosa que lleva en disolución la glicerina y otra aceitosa que contiene los ácidos grasos.

La dificultad de la reacción está en la inmiscibilidad del agua y el aceite a desdoblar. Todo lo que contribuya al más íntimo contacto de los reactantes, favorecerá a la reacción. Esto explica las diversas variantes o direcciones de trabajo que existen para el desdoblamiento de grasas.

Hay varios métodos para llevar a cabo el proceso de desdoblamiento de grasas:

- Sin presión, forzando la hidrólisis con ácido y catalizador (método de Twitchell).
- Con presiones medias y activando la hidrólisis por adición de cal (Método alcalino).
- Por hidrólisis a alta presión y sin catalizador.

- Desdoblamientos con producción de jabón (saponificación)

El método Twitchell es barato de instalación, pero consume mucho vapor, es lento, y no siempre da productos de la pureza deseada, por los restos del reactivo que les acompaña. El método alcalino es más caro de instalación que el Twitchell, pero ahorra mucho vapor y tiempo, y da productos más puros. Este último se tiende a emplear en combinación con el Twitchell.

Los métodos a alta presión son ideales para grandes producciones y además son continuos. No emplean catalizador, por lo que la pureza de los productos es mejor, y menos laborioso el acabado de calidad.

El reactor que se utiliza más comúnmente en los procesos a alta presión es una columna de 25 metros de altura y un metro de diámetro. La columna trabaja a una presión de unos 43 bares y con temperatura de 250°C. El agua se alimenta por la parte superior del reactor y la grasa por la parte inferior, creando así un flujo a contracorriente en continuo debido a la diferencia de densidades. Es importante no sobrepasar la temperatura de evaporación del agua, para la presión de trabajo, ya que, en caso de ser superada, se formarían bolsas de vapor con la consiguiente formación de emulsiones en el interior del reactor. Las emulsiones dificultan notablemente la transferencia de calor y el contacto entre la fase grasa y la fase acuosa, lo que acabaría provocando una disminución en el índice de acidez del ácido graso de salida. En la Tabla 2.5 se observa la relación de temperaturas que no se debería sobrepasar para trabajar con agua líquida en función de la presión.

Tabla 2.5. Tabla presión vs temperatura vapor saturado

P (bar)	T (C)	v' (m ³ /kg)	v'' (m ³ /kg)	h' (kJ/kg)	h'' (kJ/kg)	s' (kJ/kgK)	s'' (kJ/kgK)
36.000	244.18	0.0012385	0.055446	1057.6	2802.4	2.7403	6.1129
38.000	247.33	0.0012456	0.052467	1072.8	2801.7	2.7691	6.0908
40.000	250.35	0.0012526	0.049776	1087.5	2800.8	2.7988	6.0698
45.000	257.44	0.0012696	0.044059	1122.2	2797.9	2.8615	6.0197
50.000	263.94	0.0012864	0.039446	1154.6	2794.2	2.9210	5.9737
55.000	269.97	0.0013029	0.035642	1185.1	2789.7	2.9762	5.9307

La temperatura se consigue mediante una caldera de vapor que, trabajando a una presión de unos 48 bares, inyecta vapor por la parte superior e inferior de la columna. El ácido graso sale por la parte superior del reactor a un expansor y de allí es enviado a un tanque destino. Por la parte baja del reactor va saliendo el agua con una concentración de glicerina entre 12-17% aproximadamente.

En la Figura 2.4 se observa un esquema simplificado de la operación:

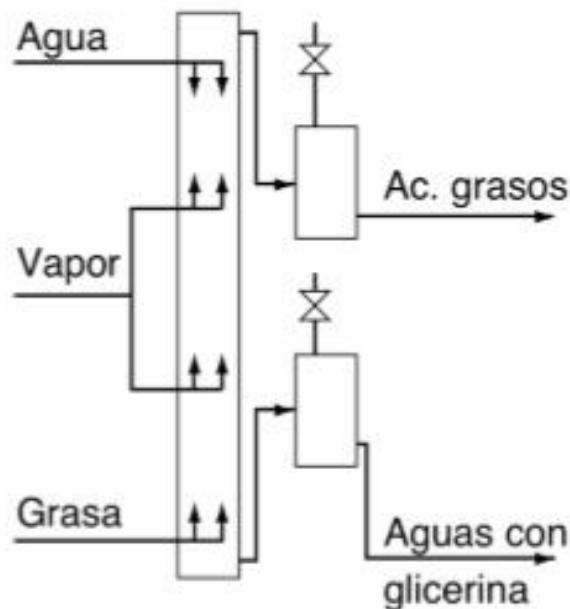


Figura 2.4. Ejemplo reactor desdoblamiento.

Los métodos continuos llevan consigo una serie de ventajas, respecto a los discontinuos, que los hacen ser el método más predominante a la hora de la elaboración de ácidos grasos.

En la Tabla 2.6 se efectúa una pequeña comparativa en algunos aspectos de las diferencias de trabajo entre el proceso continuo y el discontinuo.

Tabla 2.6. Comparación proceso desdoblamiento discontinuo vs continuo

Hidrólisis	Discontinua	Continua
Grado de desdoblamiento (%)	88-90	99
Concentración de glicerol (%)	7-10	12-16
Capacidad (t/día)	36	80-90
Operarios diarios	6	3
Consumo de vapor	1000	800

2.4.2. Hidrogenación

2.4.2.1. Teoría de la catálisis

La palabra catálisis designa la aceleración de una reacción, añadiendo en el medio de reacción un cuerpo, en cantidad mínima, recuperable al final de la reacción: el catalizador. Se habla de catálisis homogénea cuando el catalizador está disuelto en solución, y de catálisis heterogénea cuando se encuentra en estado sólido.

El tipo de catálisis más importante en la industria y la que predomina en la hidrogenación de las grasas es la heterogénea, (en este caso gas/sólido/líquido). Un sistema heterogéneo es, por definición, aquel en el que el catalizador y los reactivos existen en distintos estados físicos. La superficie del catalizador, es la que ejerce la función catalítica, por tanto es de gran importancia su naturaleza. El comportamiento del catalizador operante en el sistema depende, no sólo de su constitución química, sino también y en alto grado, tanto de su naturaleza, como de la extensión de su superficie.

El hecho de que las características de un catalizador sólido estén determinadas en gran medida por el carácter submicroscópico de su superficie hace que el estudio y control de dicho catalizador sea más complicado todavía. Catalizadores aparentemente similares pueden diferir enormemente en su actividad y considerablemente en su acción específica.

Actualmente, se supone, en general, que en la catálisis heterogénea, la reacción se efectúa a través de la formación de compuestos intermedios inestables o complejos de adsorción, en los que, el catalizador está combinado temporalmente con uno o más de los agentes reaccionantes. Lo más probable es que, si tales compuestos existen, no sean, en la mayoría de casos, combinaciones químicamente definidas, sino moléculas que poseen enlaces muy fuertes, que se unen a la superficie del catalizador, por fuerzas de valencias secundarias.

Sea como fueren estas especies lo esencial es que sean inestables, es decir, capaces de descomponerse o ser “desadsorbidas”, para permitir que la reacción se produzca según el esquema mostrado en la Figura 2.5:



Figura 2.5. Esquema de la reacción catalizador-reactivo.

2.4.2.2. Energía de activación y catálisis

Las reacciones químicas, catalizadas o no, se producen a velocidades más o menos lentas, no realizándose instantáneamente, debido, principalmente, a la forma de distribución molecular de la energía, que asegura que, en cualquier instante, sólo unas pocas moléculas de las sustancias reaccionantes se encuentren en un nivel energético alto. La energía crítica para una reacción específica, conocida como energía de activación, se puede representar gráficamente como la altura de una barrera potencial que se opone a la reacción.

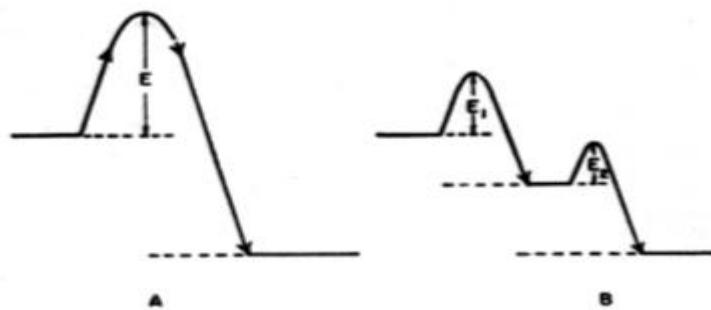


Figura 2.6. Representación gráfica del factor de energía de activación en: (A) Reacción no catalizada, y (B) reacción catalizada.

Berckaman, Morrell y Egloff [6] han puesto al día los puntos de vista modernos relativos al factor energético de la catálisis. Grossé (1940) ha presentado un tratamiento simplificado de la acción catalítica, según el punto de vista de las relaciones energéticas y de la cual se extrae lo que se expone a continuación.

La constante cinética k , de una reacción química, se determina por la ecuación integrada de Arrhenius:

$$k = A e^{-E_a/(R T)} \quad (\text{ec.2.1})$$

Donde

A= Factor de frecuencia, se puede suponer constante con la temperatura.

Ea = Energía de activación, en J/mol.

R= constante de los gases ideales, R=8.314 J/(mol K).

T = temperatura absoluta, en K.

Debido al carácter exponencial de la ecuación anterior, un cambio pequeño en la energía de activación producirá un efecto grande sobre la constante cinética. Los catalizadores incrementan la constante cinética por su influencia sobre la energía de activación.

Un catalizador divide el transcurso de una reacción en dos etapas sucesivas que son, la combinación de catalizador y reactivos, para dar un compuesto intermedio inestable, y la destrucción de este compuesto, para obtener un producto nuevo, al tiempo que libera el catalizador. Esto, como consecuencia, permite sobrepassar la barrera antes mencionada en dos pequeñas etapas mejor que si fuera en una sola. En otras palabras, dos reacciones con energías de activación relativamente bajas substituyen a una sola reacción con energía de activación elevada. La alteración causada de esta manera, en la velocidad de reacción, se mide por la diferencia entre la energía de activación de la reacción no catalizada y la inferior a las dos etapas de la reacción catalizada. Debido a la relación exponencial, mencionada en la Ecuación 2.1, está claro que la reacción catalizada se puede desarrollar a una velocidad que excede en mucho a la de la reacción no catalizada.

Todos los catalizadores actúan bajando la energía de activación sin modificar las de los reactivos o productos. La catálisis tiene una gran importancia económica y se hace imprescindible en la industria química.

En la hidrogenación de grasas, según el postulado de Armstrong y Hilditch, implica la formación de un complejo hidrógeno-catalizador-radical ácido graso no saturado, el cual se rompe, para dar un radical ácido graso de mayor saturación, más el catalizador libre. Por lo tanto, de ser esto cierto, el comportamiento de la hidrogenación de cualquier sustancia dependerá, en grado considerable, de su actividad superficial respecto al catalizador, dicho de otro modo, de la fuerza con que tiende a ser adsorbida por la superficie del catalizador. Los distintos productos grasos son retenidos, en general, por la superficie del catalizador, de igual forma que por la superficie de los adsorbentes. Es el caso de los ácidos grasos libres, que se retienen con mayor fuerza que los ésteres correspondientes. Los radicales de ácidos grasos saturados tienen poca afinidad con el catalizador y los radicales no saturados aumentan su afinidad, a medida que crece la instauración, habiendo una atracción particularmente fuerte donde haya un grupo metíleno (-CH₂) activo entre dos enlaces dobles.

Se creía anteriormente que el simple choque entre un radical ácido graso no saturado,

el hidrógeno y el catalizador activo era suficiente para hidrogenar un solo enlace doble. En otras palabras, se suponía que en el caso de un radical ácido graso poliinsaturado, la hidrogenación se producía por fases, esto es, ácido linolénico-ácido linoleico-ácido oleico-ácido esteárico. Sin embargo, existen pruebas que indican que la hidrogenación de los radicales del ácido linolénico puede dar directamente, en parte, ácido oleico, sin la desorción intermedia de ácido linoleico en el catalizador.

2.4.2.3. Naturaleza preferente del proceso

La hidrogenación es preferente en el sentido de que ciertos ácidos grasos, o mejor dicho, ciertos radicales de ácidos grasos, se hidrogenan más fácilmente que otros, aumentando esta velocidad de hidrogenación al incrementarse la instauración. Sin embargo, este grado de preferencia es totalmente variable según sean las condiciones de la reacción. Esto y la circunstancia de que la preferencia esté acompañada de una forma definida de aparición de isómeros de los ácidos grasos naturales, hace quedar de acción sea, en gran parte, incapaz de ecos de someterse a control, explicándose, por tanto, la mayor parte de las complicaciones que aparecen en la tecnología de esta industria.

- a. Definición del término “selectividad”, tal como se aplica a la reacción de hidrogenación.

El término selectividad se emplea, según fue definido originalmente por Richardson y colaboradores, y se refiere a la transformación del ácido linolenico en oleico, con preferencia a la transformación del ácido oleico en esteárico o, más exactamente, a la hidrogenación de ácidos que contienen grupos metilenos activos con preferencia a los que no los tienen. Debe hacerse notar que la hidrogenación selectiva, tal como se ha definido, no se refiere específicamente a la hidrogenación llevada a cabo, de manera que se obtenga el máximo de blandura en la grasa, para un índice de yodo dado como tener puntos de fusión, de nube, de congelación, etc. Mínimos; aun cuando pueda existir a veces correlación positiva entre la selectividad verdadera y estas propiedades. Debe hacerse notar, además, que la selectividad es relativa y

nunca absoluta. Por ejemplo, no es posible bajo ninguna condición detener del todo la hidrogenación del ácido oleico y obligar al hidrógeno a que se combine únicamente con el linolenico, mientras haya ácido oleico presente; sólo es posible que la hidrogenación del ácido oleico sea muy lenta en relación con la del ácido linolenico. En realidad, en la práctica ordinaria, se puede variar la relación entre los gases de reacción [ácido linolenico; ácido oleico], de 4 a 1, en la hidrogenación completamente no selectiva, y, de 50 a 1 en la muy selectiva.

b. Definición del término “selectivo” aplicado al catalizador.

Como resultado invariable de la hidrogenación de las grasas, se forman ciertas cantidades de ácidos isooleicos, de alto punto de fusión. La cantidad formada, en cualquier caso está en proporción directa a la selectividad de la reacción; sin embargo, para un nivel dado de selectividad, la presencia de distintos catalizadores varía la cantidad de ácidos isooleicos que se producen y, recíprocamente, para un nivel dado de formación de ácido isooleico, habrá variaciones en la selectividad, medida por la formación del ácido saturados. Según la presente definición, un catalizador será más selectivo que otro cuando, en similitud de condiciones producirá menos ácidos isooleicos, para un nivel dado de ácido saturados, o menos ácido saturados para un nivel dado de ácido isooleico. En efecto, esto es equivalente a decir que el catalizador más selectivo producirá un aceite hidrogenado de consistencia más blanda (a 21-24 °C), y de punto de fusión más bajo, para cualquier índice de yodo; lo mismo que, un aceite de consistencia más blanda, para un punto de fusión dado, o de punto de fusión más bajo, para una consistencia dada.

2.4.2.4. Catalizador

Para que la reacción se produzca, se necesita la intervención de un catalizador. El catalizador empleado en la hidrogenación comercial se compone invariable y básicamente de níquel, aunque se agregan pequeñas cantidades de cobre, aluminio, etc., por su acción promotora. En la hidrogenación continua, se han empleado, en cierta medida, catalizadores compactos, pero lo más corriente es utilizarlos en forma

de polvo, compuestos de uno o varios metales finamente divididos, preparados por métodos especiales y sostenidos , frecuentemente, por material muy poroso, inerte y refractario, tal como kieselguhr, que es una roca sedimentaria silícea formada por microfósiles de diatomeas, que son algas marinas unicelulares que secretan un esqueleto silíceo, lo que permite una perfecta dispersión y mezcla del catalizador con la grasa líquida, que favorece de una manera notable la mezcla hidrógeno-grasa-catalizador.

Durante la hidrogenación, el catalizador se mantiene en suspensión en el aceite, y se separa del mismo, al final de la operación, por filtrado. Aunque los catalizadores disminuyen en actividad con su uso repetido, en la mayor parte de las veces esta inactivación es lenta y una misma carga de catalizador puede servir para muchas operaciones.

Para que se produzca la hidrogenación, es necesario que estén presentes, a una temperatura adecuada, el hidrógeno gaseoso, el aceite o grasa líquido y catalizador sólido. Se puede suponer que, en la práctica corriente, se disuelve el hidrógeno en el aceite y éste, cargado de hidrógeno, se pone en contacto con el catalizador, por medios mecánicos. En el tipo de instalación corriente, la reacción se lleva a cabo por agitación del aceite con el catalizador en suspensión, dentro de un recipiente cerrado en atmósfera de hidrógeno. La agitación de la mezcla de grasa y catalizador efectúa la doble función de promover la disolución del hidrógeno en el aceite y renovar el aceite presente en la superficie del catalizador. La solubilidad del hidrógeno y otros gases en el aceite, al revés de lo que ocurre en el agua, aumenta, al incrementarse la temperatura y, por supuesto, al incrementar la presión.

La velocidad a que se produce la hidrogenación, según estas condiciones, depende de la temperatura, naturaleza del aceite, actividad y concentración del catalizador y velocidad a la cual se encuentran, juntos en la superficie activa del catalizador, las moléculas de hidrógeno y las de aceite no saturado. La composición y carácter del producto hidrogenado pueden variar, según sean las posiciones de los enlaces dobles que se hidrogenan, aparte la aparición de ciertos fenómenos de isomerización, que dependen, en gran parte, de las condiciones de la hidrogenación.

2.4.2.5. Hidrógeno

El Hidrógeno es un gas incoloro, inodoro e insípido. Es combustible y altamente inflamable. No es tóxico pero, pero puede producir asfixia por desplazamiento del aire (clasificado como asfixiante simple E en el TLV).

El hidrógeno es un gas fuertemente reductor y debe evitarse su contacto con materias oxidantes.

Su expansión a temperatura ambiente produce el calentamiento del gas, al contrario que en los demás gases.

Su llama es de color azul muy pálido y prácticamente invisible.

Las principales fuentes de obtención industrial son:

- Electrólisis.
- Reformado de Hidrocarburos.

El hidrógeno se suministra en estado gaseoso a 200 atmósferas de presión en botellas, bloques de botellas y en plataformas de hasta 4500 Nm³ de capacidad, y con un 99.8% de pureza.

Tabla 2.7. Características técnicas del hidrógeno

Fórmula química	H ₂
Peso molecular	2,016
Temperatura ebullición (1,013 bar)	-252,76 °C
Temperatura crítica	-239,86 n°C
Presión crítica	13,1 bar
Densidad gas (20 °C, 1 atm)	0,0838 g/l
Densidad líquido (-252,8 °C)	0,0708 kg/l
Peso específico (aire=1)	0,0695
Auto-ignición en aire	571,2 °C
Solubilidad en agua (1,013 bar, 20°C)	0,00018
Calor latente de vaporización	216 cal/g
Rango Inflamabilidad en O ₂	4,0-94,0 %
Rango Inflamabilidad en aire	4,0-74,5 %

2.4.2.6. Mecanismo de interacción de los productos reaccionantes

La hidrogenación de los productos grasos solo será posible cuando se pongan en contacto los tres diferentes reactivos: hidrógeno, un radical ácido graso no saturado y la parte activa de un catalizador metálico. Como estos tres elementos son respectivamente, gaseosos, sólidos y líquidos, el mecanismo necesario para reunirlos es algo complejo. Sin embargo, muchas de las características de la reacción hidrogenante no serían inteligibles sin una consideración cuidadosa de la naturaleza de este mecanismo.

Se ha dicho anteriormente que, el catalizador tiene una definida afinidad o poder de adsorción, tanto para el hidrógeno, como para los productos grasos no saturados. No se sabe actualmente si el hidrógeno es adsorbido primeramente por el catalizador, el cual adsorbe después la molécula de grasa, que reacciona con aquel, y el producto resultante es desorbido o bien es adsorbida primeramente la molécula grasa o si el orden de adsorción de cualquiera de los dos productos es indiferente. Lo que sí es sabido es que, las concentraciones de hidrógeno, de moléculas grasas y de catalizador tienen, cada una, influencia en la velocidad a que se desarrolla la hidrogenación. Aún más, en casos especiales, la concentración de cualquiera de los tres productos puede llegar a ser tan pequeña, en relación con la de los otros dos, que puede controlar efectivamente la velocidad de la reacción.

En la práctica, la concentración de catalizador es constante y conocida, y la concentración de las moléculas grasas no saturadas se puede determinar, a voluntad, por métodos analíticos sencillos. Sin embargo, la concentración en hidrógeno no se puede determinar de este modo, sino solo ser calculada y de manera muy incierta, a partir de datos tales como la presión del sistema y el grado de disolución del hidrógeno en el aceite o grasa. Debe hacerse notar que, es la concentración del hidrógeno disuelto en el aceite y no la concentración de aquel en fase gaseosa, la que se debe tener en cuenta para la cinética de la reacción.

Los factores de presión de hidrógeno y grado de agitación se consideran corrientemente como los que determinan la velocidad y el carácter de la reacción. Sin

embargo, hay que hacer constar con ciertas reservas, que no hay evidencia de que estos factores tengan más acción que la de influir sobre la concentración de hidrógeno en la fase líquida. A partir de consideraciones sobre la mecánica de la difusión gaseosa, se puede apreciar el modo como ejercen tal influencia.

La Ecuación 2.2 define la velocidad a la cual se disuelve un gas en la masa de un líquido, en agitación:

$$dp_L / dt = kA (P_g - P_l) \quad (\text{ec. 2.2})$$

en donde dp_L / dt es la velocidad de la disolución; A la magnitud de la interfase, entre gas y líquido; P_g la presión (correspondiente a la concentración) del hidrógeno en la fase gaseosa; P_l la presión (o concentración) del hidrógeno en la fase líquida; y k una constante, relacionada con las propiedades y grosor de la película estática de líquido, en la interfase. El área de la interfase, A , es una función del grado con que se agita el aceite (o con que se dispersa el hidrógeno, a través de su paso por el aceite); y P_g , presión o concentración en la fase gaseosa es sinónima a la presión absoluta registrada en el sistema.

En la práctica de la hidrogenación, la concentración de hidrógeno puede variar entre límites muy amplios. En el caso de un aceite con índice de iodo bajo y , por tanto, con concentración baja de ácidos grasos no saturados o en el caso de aceites con muy poco catalizador, si la agitación es razonablemente buena, la concentración de hidrógeno disuelta puede llegar, desde luego, hasta casi la saturación. Por otra parte, si la agitación es relativamente escasa, la instauración del aceite elevada e igualmente alta la concentración de catalizador, la concentración de hidrógeno puede llegar a ser muy baja. Es probable que esto ocurra cuando se emplean en las hidrogenaciones de laboratorio, grandes concentraciones de catalizador. Esto se puede reconocer porque la reacción no se acelera, cuando se incrementa la cantidad de este, y también porque la velocidad de la reacción permanece constante durante una amplia gama de índices de iodo, sin que disminuya, a medida que decrece el graso de instauración. En estas condiciones, la velocidad de reacción depende simplemente de la velocidad a la cual se pueda disolver el hidrógeno en el aceite y, por tanto, es independiente, dentro de

ciertos límites, de la concentración de cualquiera de los otros dos productos reaccionantes.

La concentración de hidrógeno disuelto, en la mayor parte de las condiciones, será intermedia entre los dos extremos citados anteriormente, aumentando, a medida que transcurre la reacción, de acuerdo con la disminución progresiva de la concentración en enlaces dobles de las moléculas grasas no saturadas.

La cuestión de la concentración de hidrógeno en el aceite es importante, no solo respecto a la velocidad de reacción, sino también, respecto al curso de la hidrogenación y la consiguiente composición de los productos hidrogenados. Existen pruebas de que los factores de agitación, presión, concentración de catalizador y temperatura, están relacionadas entre sí, en su influencia sobre el curso de la hidrogenación, y que se puede interpretar la última en términos de concentración de hidrógeno adsorbido por el catalizador.

Se supone que, en cualquiera de las condiciones prácticas de agitación con un catalizador en polvo, se consigue una composición uniforme sustancial de la masa de aceite. Es decir, que se conviene en que ninguna pequeña porción de este se hidrogenara en grado indebido a expensas de otras porciones, como consecuencia de poca circulación del aceite por la superficie del catalizador. El hecho de que, en tales condiciones, se obtenga una hidrogenación no selectiva de la mayor parte de las grasas no saturadas, mientras que, por disminución de la agitación, se incremente realmente la selectividad, parece justificar esta suposición, al menos en lo que respecta a la hidrogenación comercial corriente.

2.4.2.7. Teoría de la hidrogenación

Para que tenga lugar la hidrogenación el hidrógeno debe alcanzar la superficie del catalizador, distribuirse por la superficie y que se produzcan pequeñas burbujas. En primer lugar, el hidrógeno debe disolverse en el aceite, y es ayudado por las

condiciones de la reacción y por el diseño del reactor. Se necesita una agitación suficiente para promover el contacto de las burbujas de hidrógeno con el aceite para mantener el equilibrio entre el hidrógeno disuelto y el no disuelto.

En este punto, el hidrógeno debe pasar, a través del líquido a la capa externa del catalizador. Las condiciones de temperatura, presión y la concentración del catalizador son las variables importantes. El hidrógeno debe alcanzar una partícula de catalizador, viajar hasta la estructura interna del poro y reaccionar electrónicamente con la superficie del catalizador para formar hidrógeno atómico adsorbido en la superficie del catalizador, como se observa en la Figura 2.7.

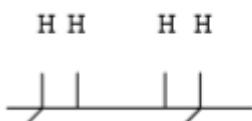


Figura 2.7. Hidrógeno atómico adsorbido en la superficie del catalizador

La molécula insaturada debe penetrar hasta la estructura interna del poro y reaccionar con la superficie activa del metal. De la misma forma, el triglicéricido debe encontrar su camino en un poro del catalizador y que los electrones del doble enlace interaccionen con los electrones de la superficie del catalizador.

HYDROGENATION THEORY

2. The unsaturated molecule must diffuse into the internal pore structure and react with the active metal surface

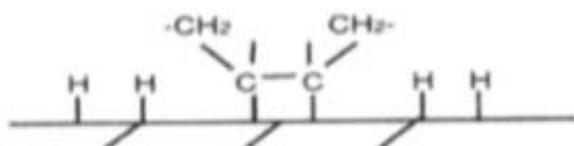


Figura 2.8. Molécula insaturada en la estructura interna del catalizador

Ahora, la molécula orgánica queda en un estado intermedio de hidrogenación, como se muestra en la Figura 2.9.

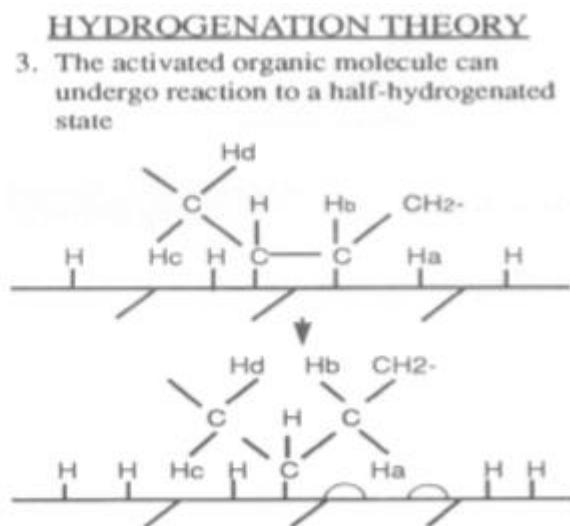


Figura 2.9. Estado intermedio de la molécula orgánica

Una vez la molécula de triglicérido es activada y adsorbida, este reacciona con un átomo adyacente de hidrógeno, por un reagrupamiento electrónico para formar un estado intermedio que está todavía adsorbido químicamente en la superficie del catalizador.

Este estado intermedio puede finalizar la reacción de muchas formas diferentes:

1. Una de ellas es por reacción con un átomo de hidrógeno adsorbido y adyacente que causa la saturación del doble enlace original. Es ahora cuando el triglicérido puede salir del poro del catalizador y retornar al seno del líquido, como se muestra en la Figura 2.10.

HYDROGENATION THEORY

4. The half-hydrogenated state then converts by-
- a. saturation by reaction with another hydrogen from the surface

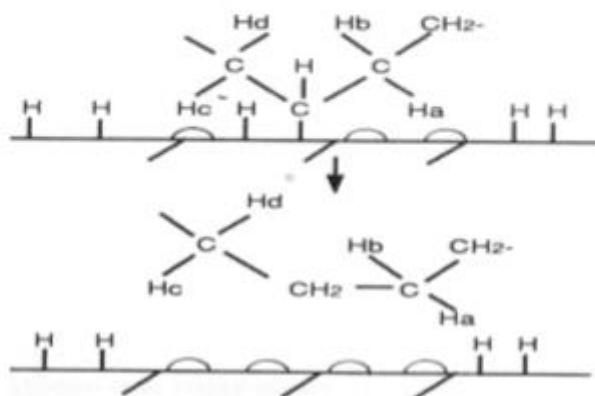


Figura 2.10. Saturación del doble enlace y retorno del triglicérido al líquido.

2. Puede ocurrir que el estado intermedio hidrogenado pueda volver a su estado original en configuración cis debido a un reagrupamiento electrónico del mismo átomo de hidrógeno que reaccionó para formar el estado intermedio anterior en la superficie del catalizador. El triglicérido desadsorbido original puede ahora desprenderse de la superficie del catalizador y volver al seno del líquido.

HYDROGENATION THEORY

4. The half-hydrogenated state then converts by-
 - b. Desorption of the original cis-molecule by reattachment of Ha to the catalyst surface

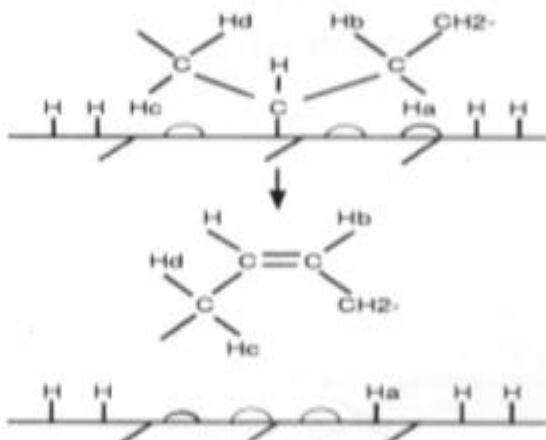


Figura 2.11. Cambio de configuración a cis y retorno al líquido

3. El estado intermedio puede rotar, hecho que siempre ocurre, y pasar a la configuración trans, por enlace electrónico del hidrógeno B con la superficie del catalizador. El triglicérido formado puede desprenderse ahora del poro del catalizador y volver al seno del líquido. Cuando ocurre este proceso, se produce la isomerización geométrica.

HYDROGENATION THEORY

4. The half-hydrogenated state then converts by-
- c. Undergoing cis to trans isomerization by rotation of the molecule and attachment of H_b to the catalyst surface followed by desorption

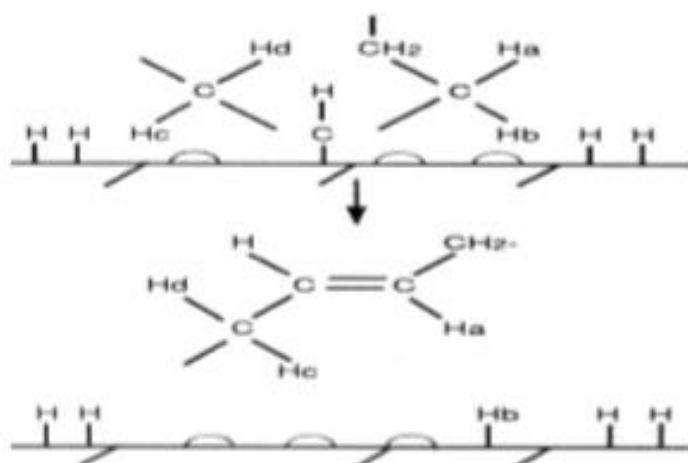


Figura 2.12. Triglicérido formado por cambio a configuración trans.

4. El estado intermedio puede dar lugar a un triglicérido diferente: un triglicérido con el doble enlace en una posición diferente por agrupamiento electrónico de un hidrógeno diferente C o D en la superficie del catalizador. El doble enlace será cis o trans, dependiendo del lugar dónde se coloquen los hidrógenos C o D en la superficie del catalizador. Y en este punto es dónde el triglicérido retorna al líquido. Este proceso se denomina isomerización posicional y es responsable de la formación de isómeros conjugados poliinsaturados.

HYDROGENATION THEORY

4. The half-hydrogenated state then converts by-
 - d. Undergoing a shift in the double bond location by attachment of either Hc or Hd to the catalyst surface followed by desorption

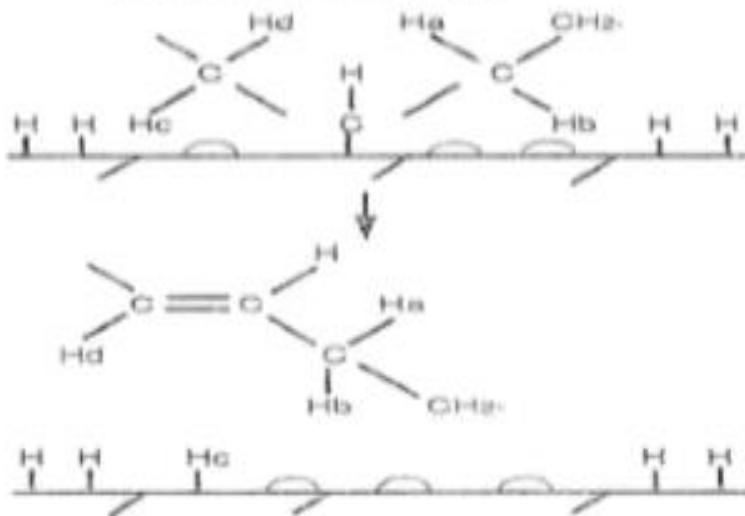


Figura 2.13. Cambio de posición del enlace doble formando un triglicérido diferente.

Se producen tres reacciones simultáneas a la vez. El control de la rapidez con la que tiene lugar cada reacción, es lo que se llama selectividad.

El control de dichas reacciones se alcanza controlando la concentración de hidrógeno en la superficie del catalizador, que están afectadas por:

- las propiedades del catalizador: área superficial, tamaño del poro y tamaño de partícula.
- las condiciones de la reacción: agitación, temperatura, y la concentración del catalizador.

Por lo tanto, se puede observar, que en la hidrogenación, se producen las siguientes reacciones:

- Saturación de dobles enlaces
- Isomerización cis/trans
- Cambios en la localización de los dobles enlaces, tendiendo al estado de menor energía.

Limitando la concentración de hidrógeno en la superficie del catalizador, o lo que es lo mismo, aumentando la selectividad, se consigue por una parte que las porciones más insaturadas de triglicéridos reaccionen más rápido que a las porciones monoinsaturadas, y por otra se favorece a las reacciones de isomerización frente a las de saturación.

2.4.2.8. Hidrogenación selectiva

Si se examina la cadena de átomos de carbono de un ácido graso insaturado, por ejemplo, el ácido oleico:

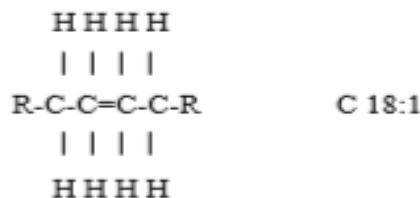


Figura 2.14. Molécula ácido oleico

La posición 9, es la que tiene un doble enlace. La hidrogenación de una grasa consiste en la adición de hidrógeno en correspondencia al doble enlace. Esta

reacción, que se acelera en presencia de catalizadores, transforma, por ejemplo, el ácido oleico en esteárico.

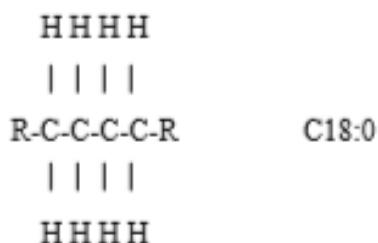


Figura 2.15. Molécula ácido esteárico.

Examinando la reacción de hidrogenación de un ácido graso con dos o tres dobles enlaces, como por ejemplo el ácido linoleico (C18:2) o el linolénico (C18:3), se observa que la adición de hidrógeno es preferencial en el sentido de que ciertos radicales de ácidos grasos se hidrogenan antes que otros. Primero se hidrogena el linolénico, luego el linoleico, y finalmente el oleico.

Las reacciones que se producen durante la hidrogenación y sus isomerizaciones se muestran en las Figuras 2.16 y 2.17.

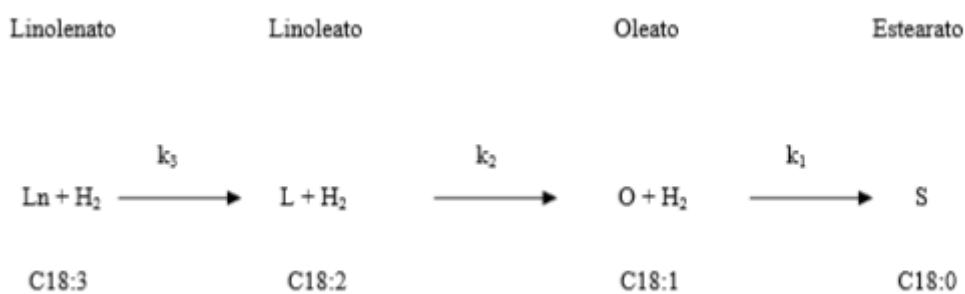


Figura 2.16. Reacciones consecutivas de la hidrogenación del linoleato. [7]

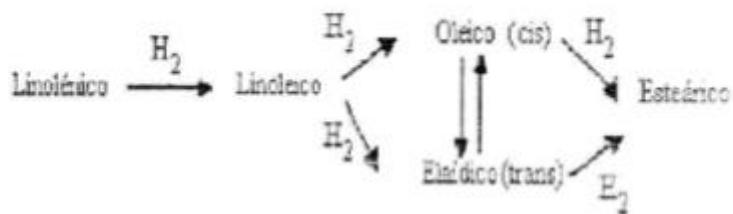


Figura 2.17. Esquema de la hidrogenación del aceite de girasol: caso en que se consideran las isomerizaciones. [8]

Lo que permite esta hidrogenación preferencial, es poder conducir el proceso de hidrogenación a fin de modificar la estructura de las moléculas de los glicéridos y de los ácidos grasos.

En la figuras 2.18 se muestra el orden de saturación de los dobles enlaces, la primera a baja presión y temperatura constante, y en la figura 2.19 a alta presión y temperatura constante.

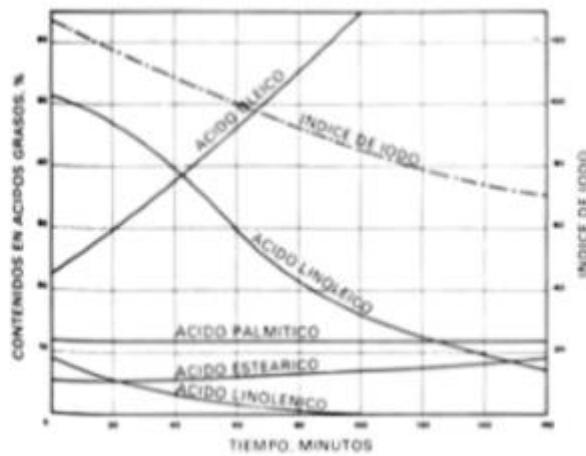


Figura 2.18. Gráfico de saturación de dobles enlaces en el proceso de hidrogenación selectiva. [9]

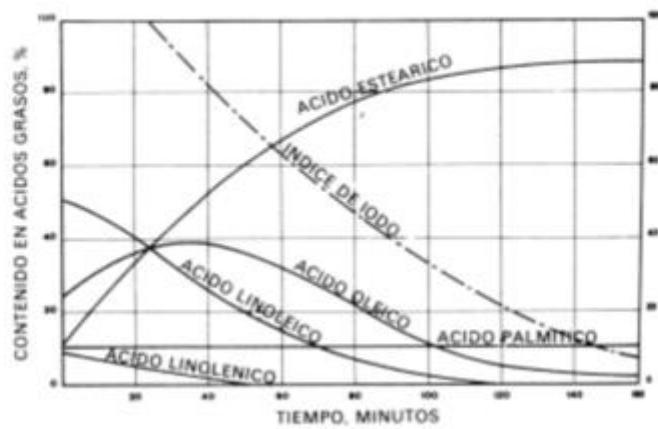


Figura 2.19. Gráfico de saturación de dobles enlaces en el proceso de hidrogenación selectiva. [10]

De los gráficos mostrados en las Figuras 2.18 y 2.19, que ilustran casos límite, se extrae la conclusión que si el proceso de hidrogenación se realiza adecuadamente y con buen control se pueden obtener resultados de gran interés tecnológico, como puede ser:

- Modificar la composición de grasas y ácidos grasos
- Transformar ácidos grasos con muchos dobles enlaces en otros de menor número de ellos.
- Producir grasa concretas con un índice de yodo preestablecido.
- Producir grasas y ácidos grasos con muy bajo índice de yodo
- Estabilizar algunos aceites hidrogenando parcialmente los múltiples enlaces existentes.

Cabe esperar que la aplicación de estos procesos dependa sobre todo de la selectividad de la reacción de hidrogenación.

2.4.2.9. Orden de la reacción y velocidades de la misma

Orden de la reacción

La reacción de hidrogenación tiene tantas peculiaridades que su análisis matemático es difícil. Los aceites y grasas naturales contienen invariablemente dos o más ácidos no saturados diferentes, apareciendo, al producirse la reacción, formas isómeras, que absorben el hidrógeno simultáneamente, pero, a distintas velocidades. Se ha hecho notar, hace tiempo, que aunque cada una de las reacciones individuales siguiera su curso sencillo, la combinación de todas estas en la reacción total podría originar resultados muy complejos.

Parece estar claramente establecido que, fijando las otras condiciones, la velocidad de hidrogenación de cualquier ácido no saturado debe ser proporcional a su concentración el aceite. No obstante, en realidad, las otras condiciones varían siempre. Los catalizadores sufren, en el uso, inactivación progresiva y la concentración del otro producto reaccionante, hidrógeno disuelto, no sólo no es constante sino que es imposible de medir.

En vista de lo dicho anteriormente, es difícil esperar que se pueda asignar un orden definido la reacción en su totalidad. Por otra parte, sería esto notable si la velocidad de reacción no guarda relación con el grado de instauración del aceite. En realidad, en la mayor parte de las condiciones, la hidrogenación tiende a tomar el carácter de una reacción monomolecular, siendo la velocidad de hidrogenación, en cualquier instante, casi proporcional al grado de instauración del aceite. Sin embargo, las diversas condiciones de hidrogenación influyen marcadamente en el carácter de la reacción.

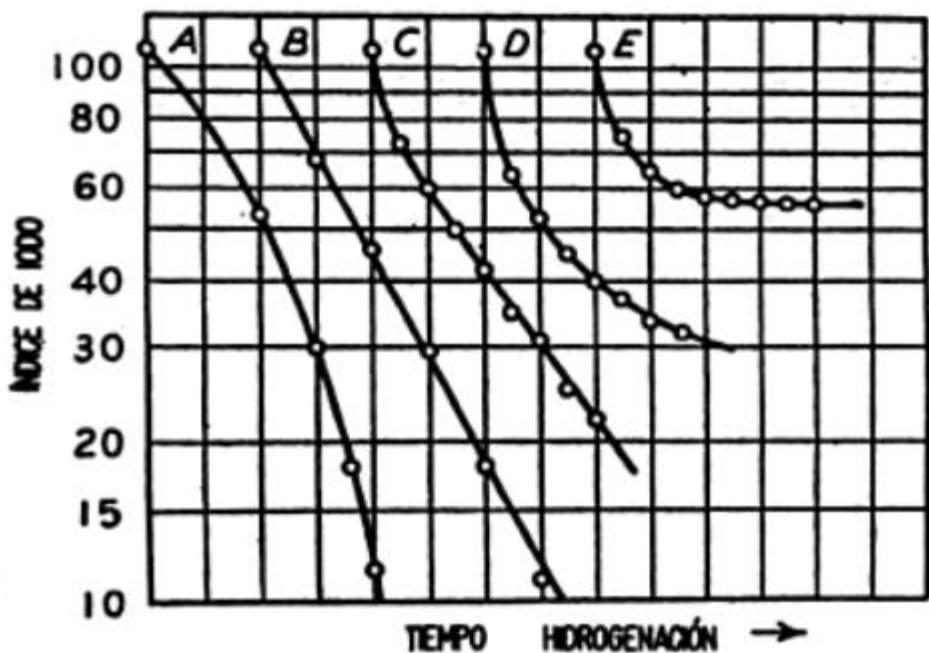


Figura 2.20. Curvas típicas de la hidrogenación del aceite de algodón. [11]

En la Figura 2.20 se reproducen una serie de curvas típicas de hidrogenación del aceite de algodón, representándose el logaritmo de los índices de yodo del aceite, contra el tiempo de hidrogenación. Representando los de este modo, se obtiene una línea recta para las verdaderas reacciones monomoleculares o de primer orden (curva B). Con frecuencia, se obtienen curvas similares a la B, trabajando en condiciones medias de presión, agitación y concentración del catalizador, a temperaturas moderadamente bajas, por ejemplo, menos de 150 grados. A temperaturas superiores, la pendiente de la curva de hidrogenación está más inclinada (curva C), puesto que el incremento de temperatura acelera las primeras etapas de la hidrogenación en mayor extensión que las últimas; esto es, acelera la transformación de ácido linolénico en oleico en mayor grado que la transformación de ácido oleico en esteárico. En el caso de la curva A, la hidrogenación tiende a velocidad casi lineal. En la hidrogenación de aceites relativamente saturados se obtienen frecuentemente este tipo de curva, como sucede en el caso de los sebos; y también se observa, a veces, en la hidrogenación a

baja presión, con una concentración elevada de catalizador, en donde la velocidad de la reacción se determina por la velocidad de disolución del hidrógeno en el aceite.

La curva D es característica de la hidrogenación a temperatura elevada, de la hidrogenación con poca concentración de catalizador o de hidrogenación en tales condiciones que produzcan el envenenamiento lentamente progresivo el catalizador, durante la reacción. La curva E representa la hidrogenación producida con un catalizador de sulfato de níquel medio envenenado, que se vuelve completamente inactivo en las últimas etapas de la reacción. Se obtienen curvas semejantes en condiciones que conduzcan a un rápido envenenamiento del catalizador.

Las curvas de la Figura 2.20 se han obtenido con un aparato hidrogenación de laboratorio del tipo *dead-end*, en condiciones fijas de temperatura, presión y concentración de catalizador, la curvatura de la curva de hidrogenación producida con equipo *dead-end* es mayor que la que se obtiene en un equipo de recirculación de hidrógeno.

Velocidad de hidrogenación

La hidrogenación catalítica, como otras reacciones químicas, se acelera al aumentar la temperatura. Sin embargo, el efecto de esta sobre la velocidad de la reacción es algo menor que sobre las reacciones ordinarias y es también variable. La concentración de catalizador, la presión de hidrógeno, el grado de agitación, la clase de aceites hidrogenados y el alcance de la hidrogenación, todo influye en los resultados de cualquier serie de ensayos comparativos. No obstante, la curva que representa la velocidad de reacción, representada en relación de la temperatura, tiene más o menos la forma característica de una S. En la figura 2.13 se muestra una nueva curva típica, construida según los resultados obtenidos en la hidrogenación, en el laboratorio, de un aceite de algodón a un índice de yodo de 63,6. En ella se puede ver que la velocidad de la reacción total aumenta de un modo casi exponencial, a temperaturas bajas, con un intervalo doble de unos 25°C. Entre 140 y 180°C, el aumento llega a ser casi lineal y, por encima de los 180°C, la relación de aumento cae

rápidamente, alcanzando la velocidad de reacción un máximo aparente en la cercanía de los 232°C.

Sin embargo, según Mills (1950) y otros, si la hidrogenación trascurre muy rápidamente, para disminuir lo más posible descomposición termina del aceite, la velocidad de reacción aumenta invariablemente hasta los 260°C por lo menos.

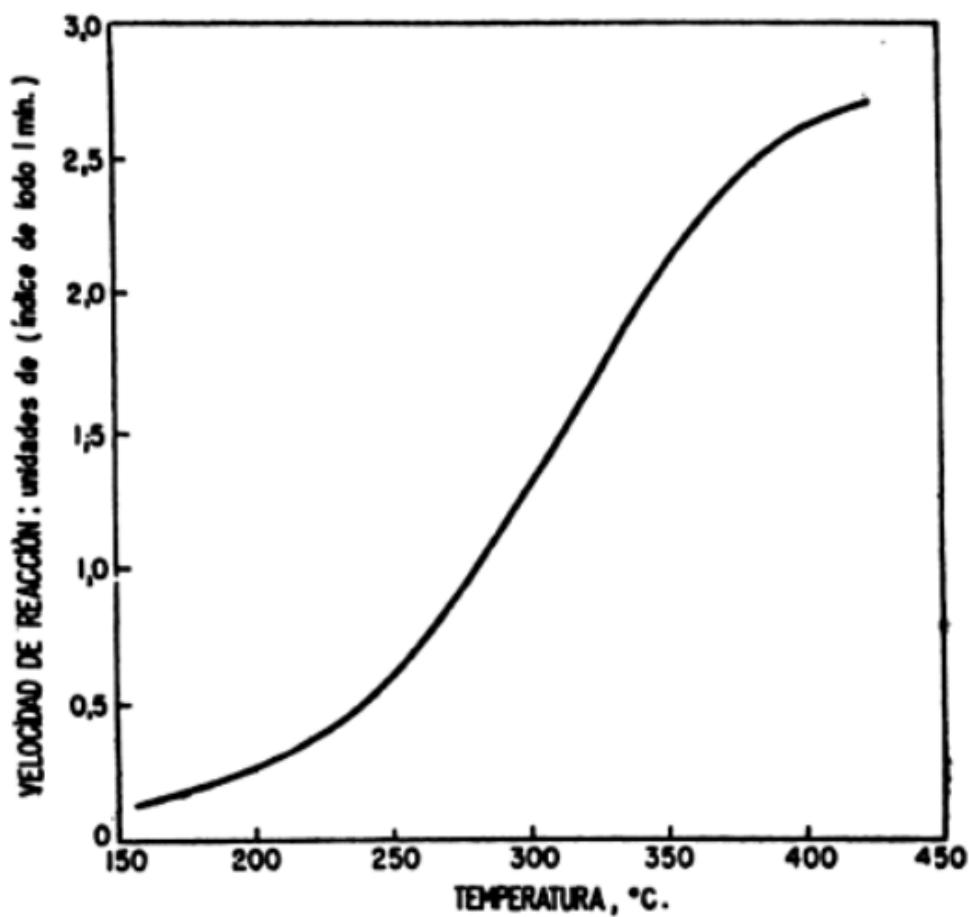


Figura 2.21. Efecto típico de la temperatura sobre la velocidad de reacción.

[12]

Sin embargo, hay algunas discrepancias entre expertos en la materia. Alton E. Bailey expresa que hay una proporcionalidad aproximada entre la velocidad de la reacción y la primera potencia de la presión absoluta; al menos en lo que respecta a la

hidrogenación de aceites vegetales que contienen ácido oleico y linolénico, entre una gama de presiones de 0 a 7 kg, hasta obtener consistencia plástica. Paterson observó que la velocidad de reacción varía aproximadamente según la 1,5 potencia de la presión, en el caso del aceite de soja. Armstrong y Hilditch han señalado que la proporcionalidad, según la primera potencia, constituye una prueba de que, el hidrógeno entra a formar parte de la reacción, en forma molecular, puesto que la acción del atómico haría que la velocidad fuera proporcional a la raíz cuadrada de la presión.

La velocidad aumenta a medida que aumenta la agitación de la masa de aceite y se incrementa la dispersión de hidrógeno. Tal como se dijo anteriormente, el incremento en la agitación, por encima de cierto nivel, solo sirve para aumentar la interfase media gas-aceite y, por tanto, ayudar la disolución del hidrógeno en el aceite. Los experimentos de Reid y sus colaboradores demostraron que la reacción real del hidrógeno con el aceite transcurre muy rápidamente, pero que la disolución del hidrógeno es relativamente lenta. Reid y colaboradores determinaron, en aparatos de laboratorio, que la velocidad de reacción del aceite de algodón aumentaba linealmente con el incremento de la velocidad de agitación, hasta para valores muy altos de la última.

Aumentando la cantidad de catalizador, se consigue un incremento en la velocidad de reacción, sin embargo, si se pasa de una cantidad determinada en la concentración, la velocidad disminuye invariablemente. Esto es de esperar, por supuesto, según lo tratado anteriormente. Con una baja concentración de catalizador se llega a saturar completamente el aceite de hidrógeno, y si la instauración del aceite es alta, la cantidad de catalizador es el factor que limita la velocidad de reacción. A medida que se incrementa la cantidad de catalizador, la concentración de este deja de jugar el papel de factor limitante de la velocidad, pasando a desempeñarlo la concentración de hidrógeno, y si, por cualquier razón, esta última toma valores muy bajos, entonces la velocidad de reacción llega a ser independiente de la cantidad de catalizador.

Los catalizadores de hidrogenación se caracterizan por su extraordinaria afinidad para las trazas de jabón y otras impurezas, que se encuentran en todos los aceites. La

absorción de estas impurezas tiene un efecto “envenenador” sobre el catalizador; esto es, las porciones de la superficie de este, que se combinan con las impurezas, pierden su capacidad para actuar catalíticamente. La reducción en las concentraciones de catalizador está limitada prácticamente por la necesidad de tener una cierta cantidad de níquel activo para la absorción de los venenos. En el caso de aceites bien neutralizados y decolorados, la cantidad aparente de níquel envenenado por el aceite no es, generalmente, mayor del 0.005 a 0.01 %, calculado sobre la carga de aceite y empleando un catalizador activo. Sin embargo, se pueden inactivar cantidades mucho mayores de níquel, si se trata con aceites no decolorados o jabonosos, sobre todo si el catalizador empleado no es muy activo. Debido a la tendencia que tiene el aceite a envenenar, aunque sea ligeramente, al catalizador, la velocidad de hidrogenación no disminuye regularmente con la disminución de la concentración de catalizador, cuando esta última toma valores muy bajos. Por el contrario, la velocidad de reacción cae rápidamente cuando la cantidad de catalizador se aproxima al requerido para absorber los venenos; de tal modo que, existe un nivel de catalizador, por debajo del cual la hidrogenación llega a ser impracticablemente lenta, para cualquier clase de aceite. Este nivel, para la mayor parte de los aceites y catalizadores, está en las cercanías del 0.02 al 0.03%, cuando la hidrogenación está prácticamente terminada, esto es, cuando el índice de yodo del aceite se puede reducir de 10 a 20 unidades. Este nivel es algo menor, el 0.01”, cuando la hidrogenación implica solamente la eliminación substancial de los ácidos más insaturados que el oleico.

En condiciones especiales, logradas en el laboratorio, el efecto de las variables mencionadas anteriormente se hace más patente. Goldanskii y Elovich sometiendo el ácido oleico en disolución a agitación violenta, en presencia de catalizador de platino, fueron capaces de conseguir la saturación substancial de la fase liquida, con hidrógeno, durante toda la reacción y con una amplia gama de las otras variables operantes. En estas condiciones, la velocidad de hidrogenación aumento exponencialmente con la temperatura (entre 15 y 75°C) y fue directamente proporcional a la presión de hidrógeno y a la concentración de catalizador.

2.4.2.10. Isomerización

El proceso de hidrogenación, además de aumentar la saturación, causa una isomerización en los dobles enlaces, de cis a trans. Este hecho es muy importante puesto que altera las propiedades físicas de los triglicéridos y produce una gran variedad de productos muy importante en la industria de las grasas y aceites. El isómero aquí formado es el Ácido Elaidico (configuración trans), isómero del Ácido Oleico (configuración cis). Este isómero se puede originar a partir de:

- Adición de hidrógeno a un doble enlace, que no se satura corrientemente por procesos naturales.

- Migración de dobles enlaces.

- Transformación de las formas naturales cis a trans.

a. Cis y trans

En la naturaleza, existen dos tipos de dobles enlaces en las moléculas orgánicas, que contienen cadenas de carbono en ambos lados de los dobles enlaces. El doble enlace, impide la rotación, y este hecho posibilita las dos posiciones en el espacio posibles:

- Cuando los átomos o grupos de átomos se colocan en un lado del doble enlace, (como en el caso a de la Figura 2.22), el isómero geométrico se llama cis.

- Cuando estos grupos, se encuentran en lados opuestos (como en caso b de la Figura 2.22), el isómero geométrico se llama trans.

Una unión trans produce menos irregularidad en la estructura recta de la cadena; por eso, de las dos formas es la que tiene un punto de fusión más elevado, y es generalmente la menos activa. (Véase Figura 2.22)

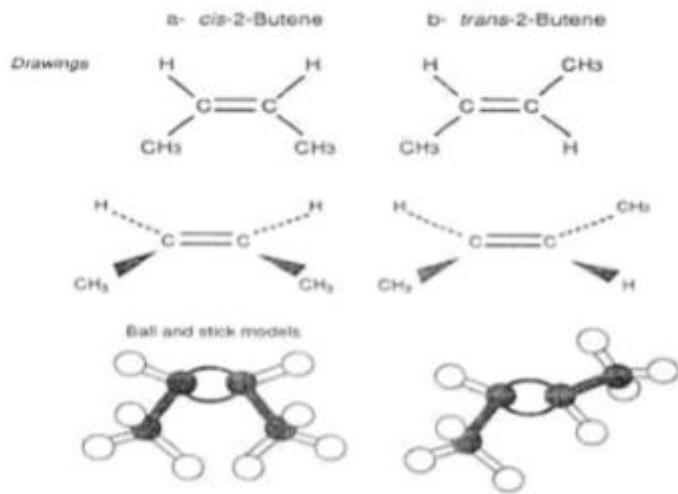


Figura 2.22. Isómeros geométricos cis/ trans.

b. Sistema de dobles enlaces

Cuando hay más de un doble enlace en la cadena, se puede distinguir entre conjugados o no conjugados. En los triglicéridos, los dobles enlaces múltiples, son no conjugados y en posición cis, pero durante la hidrogenación, se formarán conjugados y trans.

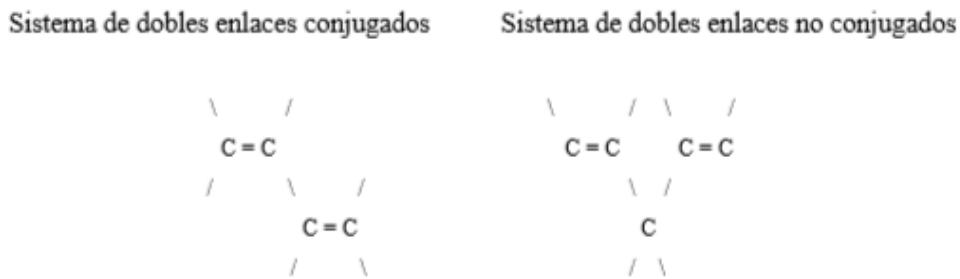


Figura 2.23. Sistema de dobles enlaces

2.4.2.11. Efectos de los isómeros trans

Las consecuencias para la salud de la ingestión de ácidos grasos trans y saturados no están claramente definidas. Sin embargo, observando diferentes grasas de composición similar, con contenidos diferentes de ácidos grasos trans y saturados, se llega a la conclusión de que aquellas grasas que tienen un mayor contenido en trans y saturados, son más sólidas, y por lo tanto tienen un punto de fusión más elevado.

Desde el punto de vista tecnológico, la formación de ácidos grasos trans y saturados, es deseable en la hidrogenación parcial, porque proporciona productos con puntos de reblandecimiento y dominios de plasticidad similares a los observados en las grasas animales y cuyas características son deseables en los alimentos.

Los efectos de la presencia de ácidos grasos trans en los aceites fueron estudiados por un Comité Especial de Salud de Canadá, y las conclusiones que se extrajeron fueron las siguientes:

- aumentan los síntomas de deficiencia en ácidos grasos esenciales.
- tienen propiedades semejantes a las de los ácidos grasos saturados (como las arterogénicas).
- pueden aumentar el peso de los riñones y el nivel de lípidos en el hígado.
- disminuyen el contenido de ácido araquidónico.
- son fácilmente absorbidos y metabolizados.

La mayor parte de los ácidos grasos trans son transportados e incorporados a los tejidos de la misma forma que sus isómeros cis. Sin embargo, existen algunas diferencias en el grado de incorporación de los triglicéridos y la velocidad a la cual se metabolizan. Su incorporación en los tejidos depende de la concentración en la que se encuentren, de la duración de la dieta y del tipo de tejido al que se incorporen.

Los casos en los que se presenta una ingestión insuficiente de ácido linoleico, junto a la presencia de gran cantidad de isómeros trans , puede ocasionar cambios metabólicos, haciendo que los ácidos grasos no esenciales pueden formar prostaglandinas cuyos efectos son imprevisibles o desconocidos.

De esta forma, los ácidos grasos trans, no tienen efectos contrarios o específicos en comparación con los ácidos grasos saturados o insaturados cis, siempre y cuando, se produzca una ingestión suficiente en la dieta de ácido linoleico. Como conclusión se extrae que los efectos de la ingestión de los ácidos grasos trans y saturados (elaidico y esteárico respectivamente) no están claramente definidos pero una disminución de éstos parece recomendable.

2.4.2.12. Hidrogenación tradicional

El proceso trifásico tradicional se lleva a cabo principalmente en un reactor slurry agitado operando en modo batch, a baja presión. El aceite y el hidrógeno son precalentados entre 120-160°C antes de ser alimentados al reactor que está cargado con el catalizador de níquel. La reacción es altamente exotérmica lo cual hace que la temperatura final de la reacción sea de aproximadamente 200°C. El producto caliente que sale del reactor es enviado a un intercambiador de calor para que precaliente las corrientes de alimentación. Posteriormente es enfriado hasta 100°C y luego es filtrado para retirar el catalizador presente, el cual puede ser utilizado en los siguientes ciclos de operación.

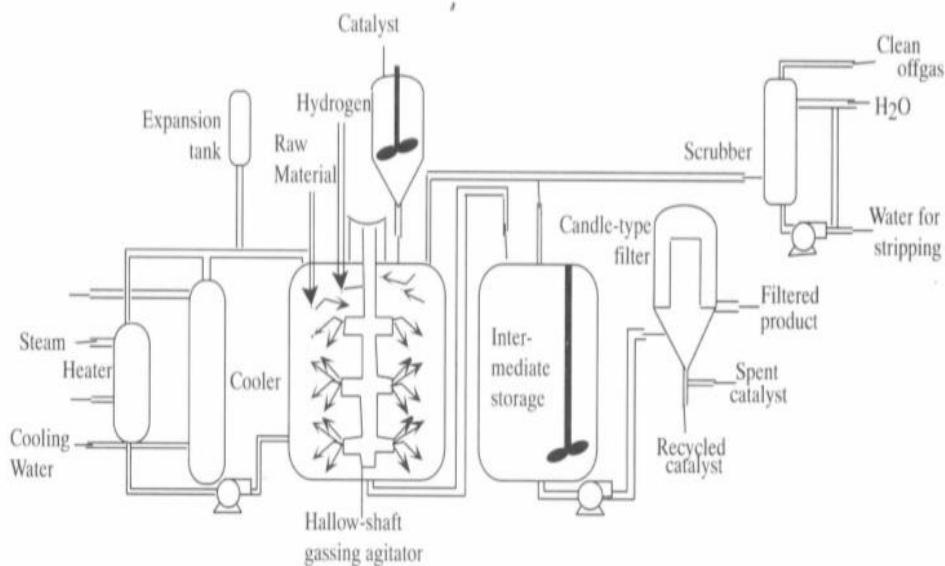


Figura 2.15. Esquema experimental de la hidrogenación catalítica en fase líquida.
[13]

Los principales problemas que involucra este tipo de proceso son las altas resistencias difusionales al transporte del hidrógeno existentes dentro del sistema trifásico debido a la baja solubilidad del hidrógeno que presenta en compuestos de tipo orgánico que disminuyen la concentración de hidrógeno sobre la superficie del catalizador, y esto limita la velocidad de reacción, el difícil control de la temperatura ya que la reacción es altamente exotérmica, una distribución final de productos no controlada obteniéndose de esta forma productos indeseables y rendimientos bajos de los productos de interés y la desactivación del catalizador debido la formación de compuestos de níquel que disminuyen su actividad.

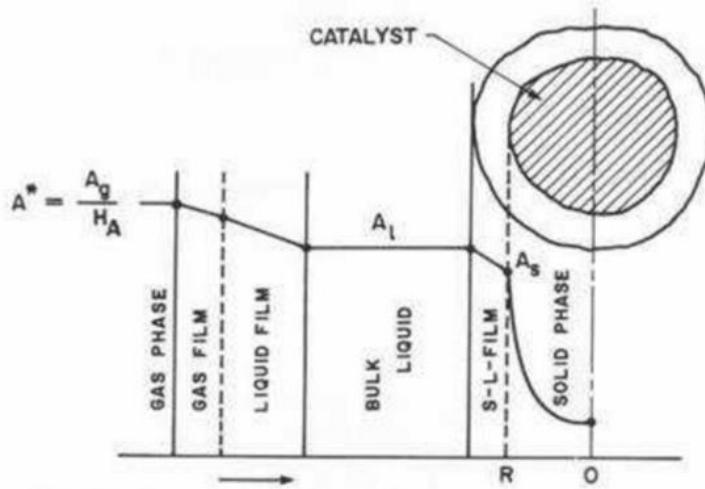


Figura 2.16. Perfil de concentración de la especie A en un sistema trifásico de reacción catalítica. [14]

Durante la hidrogenación tradicional, las sustancias intermedias de la reacción tienden a isomerizar en gran proporción haciendo que su configuración geométrica cambie de forma cis a trans. Este hecho tiene importante repercusión sobre la salud humana ya que desde el punto de vista médico se considera que los ácidos grasos tipo trans presentes en los aceites se comportan de manera similar a la posterior obstrucción de las arterias.

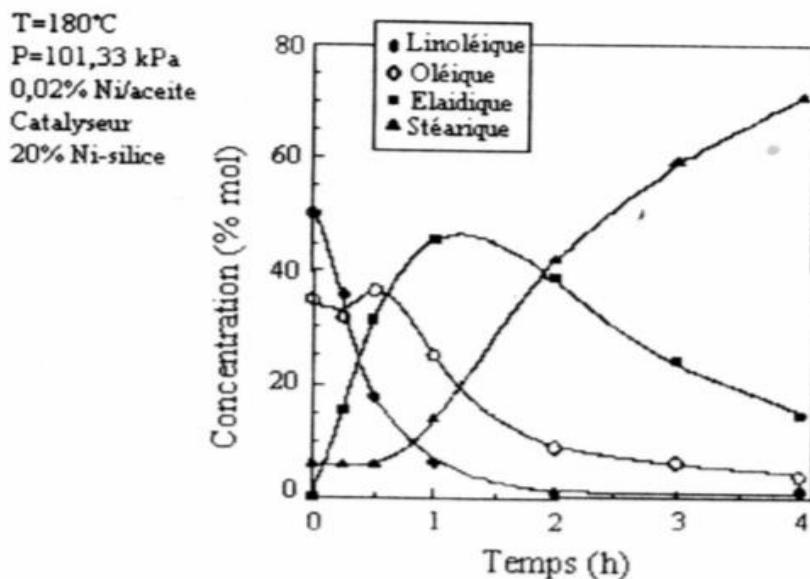


Figura 2.17. Evolución de la composición del aceite del aceite de girasol en función del tiempo de reacción en un proceso de hidrogenación tradicional. [15]

2.4.3. Destilación de ácidos grasos

Se emplea para eliminar las impurezas que acompañan a estos ácidos grasos, sean de origen animal o vegetal, después de la etapa de desdoblamiento y para separar las mezclas de ácidos grasos en distintos cortes, aprovechando la diferencia en los puntos de ebullición de los componentes. La destilación total de ácidos grasos es una operación de evaporación, donde a los ácidos grasos brutos (A.G.B.) se les separan los ligeros, la grasa neutra y los insaponificables que los impurifican, dándoles un color oscuro, así como un fuerte y desagradable olor. Los ácidos grasos destilados (A.G.D.) así obtenidos son una mezcla de color amarillo suave, olor agradable y composición variable que se emplean como tal en muchas aplicaciones, como fabricación de jabón, cosmética, pinturas, elaboración de compuestos para la industria textil, lubricantes, etc.

La composición de las mezclas de A.G.D. conseguidas por destilación total depende, en primer lugar, del origen de los A.G.B. y, en segundo, del procedimiento de desdoblamiento utilizado. En la Tabla 2.7, se dan las características más importantes de los distintos A.G.B., haciendo notar que estos valores son indicativos, que varían bastante según la zona geográfica de donde provienen las grasas y otras condiciones particulares. También se indican rendimientos en A.G.D. y calidad de los mismos, debiéndose hacer notar que corresponden a un diseño de planta particular.

Tabla 2.8. Ácidos grasos brutos y ácidos grasos destilados, composiciones típicas, rendimientos.

Operación	Composición	Alimentación (kg)	Destilado (kg)	Residuos (kg)	AGLenAGD	Rendimiento
Destilación AG del sebo vacuno	AGL PM 272 Grasa neutra Insaponificable Total	94,5 4,8 0,7 100,0	92,5 0,0 0,5 93,0	1,4 4,2 1,4 7,0	0,98	0,96
Destilación AG hidrogenado del sebo vacuno	AGL PM 275 Grasa neutra Insaponificable Total	96,5 2,6 0,9 100,0	91,7 0,0 0,3 92,0	2,8 2,4 2,8 8,0	0,95	0,955
Destilación oleína animal	AGL PM 283 Insaponificable Total	98,0 2,0 100,0	97,0 0,5 97,5	10,0 1,5 2,5	0,99	0,985
Destilación AG de coco	AGL PM 209 Grasa neutra Insaponificable Total	96,5 3,0 0,5 100,0	93,7 0,0 0,3 94,0	0,3 2,7 3,0 6,0	0,97	0,955
Destilación AG de soja	AGL PM 280 Grasa neutra Insaponificable Total	91,0 5,0 4,0 100,0	84,3 0,0 1,0 70,0	4,5 4,5 6,0 15,0	0,93	0,915
Destilación AG de algodón	AGL PM 277 Grasa neutra Insaponificable Total	91,0 4,0 5,0 100,0	69,0 0,0 1,0 70,0	15,0 3,6 11,4 30,0	0,76	0,83
Redestilación AG de sebo vacuno	AGL PM 277 Insaponificable Total	69,0 1,0 70,0	66,0 0,5 66,5	2,1 1,4 3,5	0,96	0,96

Rendimiento total, considerando la recuperación del residuo (desdoblamiento y doble destilación).

2.4.3.1. Proceso de destilación total

Una correcta destilación implica obtener A.G.D. de buena calidad con un elevado rendimiento, tanto en lo que se refiere al porcentaje de producto obtenido como al consumo de combustible, agua y vapor. Para lograr dicho cometido, es necesario tener en cuenta lo siguiente:

- a) El A.G.B., antes de entrar al destilador, debe deshidratarse y desairearse completamente.
 - Agua: Aún en pequeñas cantidades, debido al enorme volumen específico del vapor a presiones muy reducidas, produce tales problemas que prácticamente hacen imposible la operación.
 - Aire: Es de fundamental importancia su completa eliminación antes de que la carga sea sometida a elevadas temperaturas, ya que el oxígeno del aire se combina inmediatamente con los ácidos grasos a la temperatura de destilación, formando compuestos de color oscuro que pasan junto a los vapores del A.G.D.

Además el equipo debe ser absolutamente estanco, entendiéndose por ello estar dentro de los valores de pérdidas normales para la presión de operación.

- b) La temperatura y el tiempo de calentamiento.

El calentamiento a temperaturas demasiado elevadas o durante tiempos muy largos en el proceso de destilación ocasiona que el producto se "queme", cosa que se advierte inmediatamente en el olor del A.G.D., lo cual químicamente significa que se forman anhídridos internos que no solamente disminuyen la calidad, sino que también incrementan el residuo. Es de primordial importancia destilar a presiones lo más reducidas posibles, con el fin de que el líquido hierva a menor temperatura. La Tabla 5 indica los puntos de ebullición de los ácidos grasos saturados de 12 a 20 átomos de carbono, en función de la presión absoluta. La disminución de la

temperatura de ebullición puede lograrse también empleando vapor de borbotado, técnica que era utilizada casi indistintamente hace algunos años. Asimismo, es importante que la temperatura de la superficie de calefacción en contacto con el ácido graso no supere un determinado valor. Lo ideal es mantener las temperaturas de ebullición y de la pared por debajo de 220°C y 260°C, respectivamente, trabajando con valores menores que estos límites, como se está haciendo en las plantas más modernas. Igualmente es importante elegir un destilador donde la influencia de la altura sea nula, o bien lo suficientemente pequeña como para que no produzca una elevación pronunciada del punto de ebullición y que el tiempo de residencia del líquido dentro del mismo sea lo menor posible.

Tabla 2.9. Puntos de ebullición de ácidos grasos saturados, en función de la presión.

Presión (Torr)	Número de átomos de carbono				
	12	14	16	18	20
0,4	116,3	134,4	151,3	167,4	182,8
0,6	122,1	140,1	157,6	173,9	188,4
1,0	129,8	148,8	165,9	182,5	198,2
2,0	141,0	160,1	178,0	195,0	211,2
4,0	153,2	172,8	191,2	208,6	225,2
6,0	160,9	180,8	199,5	217,2	234,1
10,0	171,1	191,4	210,6	228,7	245,9

- c) No debe mezclarse el residuo agotado con el líquido que ingresa al destilador, rico en ácidos grasos. De esta manera, la resistencia calórica elevada, que se presenta al evaporar las últimas porciones de ácidos grasos, queda limitada sólo a la parte final de la superficie de intercambio.
- d) Un lavador o separador de gotas a la salida del condensador. El vapor de ácidos grasos que se condensa tiene una marcada tendencia a formar una

finísima niebla, que, de no ser retenida, pasa en parte al equipo de vacío, con los consiguientes inconvenientes.

- e) Separar cortes ligeros que contienen ciertas cargas. Resulta conveniente en una etapa anterior a la destilación propiamente dicha. Estos ligeros pueden ser, en algunos casos, ácidos grasos de cadena corta o, en otros, compuestos que producen malos olores.
- f) El A.G.D. que sale de la planta debe estar lo más frío posible, a fin de que no se oxide al entrar en contacto con el aire.

2.4.3.2. Planta de destilación

La planta de destilación de ácidos grasos consta de dos columnas de destilación. El vacío debe ser de 5 milibares y se consigue mediante una bomba de vacío, ayudado por un eyector vertical y otro horizontal que conectan con el condensador barométrico, estos vapores están a 7 bares de presión. La temperatura del proceso se consigue mediante una caldera de aceite térmico que permite mantener la temperatura entre los 220 y 240 °C.

Antes de entrar a la primera columna de destilación, el ácido graso, pasa por un deshidratador que trabaja a presión de vacío (mediante una conexión con el vacío de planta) y provisto de un serpentín de vapor para deshidratar el ácido graso.

Los vapores de ácido graso destilado suben por la columna a través del demister, y son condensados mediante un condensador con un serpentín de agua templada (60-80°C dependiendo del producto destilado). De este condensador son impulsados por una bomba hasta depósito pasando por un enfriador de placas, bajando así la temperatura hasta un valor indicado para que el producto no solidifique pero tenga una mayor estabilidad de color.

Por otro lado, el residuo, llamado comúnmente breas de estearina, es enviado de forma continua a otro deposito, donde se procederá a su desdoblamiento y nueva destilación para un aprovechamiento total del ácido graso.

2.4.4. Concentración y destilación de glicerina

La fase acuosa de salida, después del desdoblamiento de grasas, contiene entre un 12-15% de glicerina. Estas aguas glicerinas son pasadas a través de una planta de concentración, obteniéndose así una glicerina al 85% de concentración.

Un ejemplo de planta de concentración de glicerina consta de tres cuerpos: los dos primeros trabajan a una presión de aproximadamente 2 bares, pasando por un intercambiador que va evaporando el agua quedando así entre un 55-65%, y un último cuerpo que trabaja a presión de vacío y con temperatura también para terminar de concentrarla hasta el 85%.

Esta glicerina al 85% es enviada posteriormente a una planta de destilación de glicerina, que trabajando a 10 mbar y una temperatura comprendida entre 165-170°C, es destilada quedando así una glicerina con una concentración aproximada de 99.5%. Esta glicerina destilada se envía mediante una bomba haciéndola circular a través de unos lechos de carbón activo, encargados de quitar las impurezas y partículas odorantes, quedando así una glicerina destilada con una pureza mayor del 99% y un color transparente semejante al del agua.

CAPÍTULO 3: PROCESO DE FABRICACIÓN

3.1. Descripción de las etapas del proceso productivo

Este proceso está completamente automatizado y se realiza desde la sala de control de la factoría.

3.1.1. Carga del reactor

El programa se encarga de asegurarse que haya nivel suficiente en el tanque de almacenamiento para poder completar la carga. Se realiza la carga del reactor mediante una bomba centrífuga. El caudal obtenido es de 30.000 kg/h. La carga se controla mediante un totalizador que indica los kg de carga. Al llegar a la consigna fijada, que en este caso es de 12.000 kg, el programa parará la bomba, cerrará la válvula de salida del depósito de almacenamiento, y durante dos minutos se realizará un barrido con vapor hasta el interior del reactor. Este barrido permite tener la tubería de carga limpia para la próxima carga, ya que si quedara producto en la tubería, este iría bajando de temperatura hasta solidificarse en el interior de la tubería.

3.1.2. Calentamiento y proceso de vacío

Cuando el totalizador indique que la cantidad es de 4.000 kg, se pondrá en marcha el agitador del reactor, se abrirá la válvula de venteo-vacío y se abrirán también las válvulas de vapor y salida de condensados del serpentín. De esta manera, el reactor va deshidratando mediante calentamiento y agitación la grasa, o ácido graso, quedando así libre de humedad.

Al llegar la temperatura a 120 °C se cerrará la válvula de venteo y se pondrá en marcha el equipo de vacío, que consta de una bomba de anillo líquido. El reactor seguirá calentando hasta 150°C e irá deshidratándose mediante el calentamiento y la presión de vacío, quedando así toda la materia grasa libre de humedad, ya que

posteriormente envenenaría el catalizador inutilizándolo. Una vez alcanzados los 150 °C se cierra la válvula de vapor del serpentín y la salida de condensados, abriendo ahora la salida de agua de refrigeración del serpentín durante el resto del proceso.

3.1.3. Adición de catalizador

Una vez alcanzados los 150 °C y se tenga una presión de vacío en el interior del reactor menos a 2 bares. Se pone en marcha la fase de pesada y adición de catalizador.

El técnico realiza la descarga del catalizador en una tolva y este es subido a un silo, que se encuentra a una altura superior a la del reactor, mediante una soplante por aire a presión. Una vez ahí el catalizador es adicionado a una báscula, en la cantidad previamente fijada, mediante un bisinfín con un variador de frecuencia. El tornillo una vez pesada la cantidad necesaria, realiza unos giros inversos para volver a meter al silo el catalizador que pueda haber quedado a lo largo del tornillo.

Una vez pesada la cantidad de catalizador, ya lista en la báscula, se abrirá la tajadera de debajo de la bascula y las válvulas de la tubería de adición de catalizador hasta el reactor, entrando así el catalizador dentro del reactor mediante vacío.

3.1.4. Hidrogenación

Una vez metido el catalizador dentro del reactor se continua haciendo vacío hasta dejarlo a una presión inferior a 0.2 bares, sacando todo el aire posible para así tener una presión parcial de hidrógeno lo más alta posible, esto favorecerá la disolución del hidrógeno en la mezcla grasa-catalizador. En ese momento se aísla el reactor, dejándolo estanco, y se abren las válvulas de hidrógeno que dan paso a este dentro del reactor. La presión se regula mediante una válvula reguladora no dejando sobrepasar los 12 bares de presión en el interior del reactor. La válvula de entrada de hidrógeno al reactor es una válvula de apertura retardada, es decir, abre despacio para

no introducir el hidrógeno a los 12 bares de presión directamente, abriendo progresivamente conforme se va subiendo la presión. Una vez se empieza la hidrogenación el reactor seguirá hidrogenando hasta bajar los grados que se le haya indicado, o, en el caso de ser una hidrogenación parcial, hasta haber subido los grados indicados.

3.1.5. Enfriamiento de la reacción

Cuando se ha cumplido la condición de final de hidrogenación, se cerrara la válvula de entrada de hidrógeno y se abrirá la válvula de refrigeración del serpentín, poniéndose en marcha también la bomba de refrigeración para enfriar el producto hasta una temperatura de 100 °C, así se asegura que el producto se mantendrá caliente para su filtrado y la estabilidad será adecuada.

3.1.6. Descarga

Con el producto ya a 100 °C, se parara la bomba de refrigeración y se cerrara la válvula de refrigeración del reactor. En el caso que la presión del reactor sea inferior a 9 bares se abrirá la válvula de entrada de hidrógeno, hasta alcanzar los 9 bares de presión en el reactor, ya que la descarga se realiza mediante presión.

El producto sale por la tubería de descarga y antes de entrar al depósito de almacenamiento pasa por un separador ciclónico. Este facilita que el gas hidrógeno, introducido para la descarga del producto, salga por la parte superior del separador ciclónico, saliendo así a la atmósfera. Mientras el producto cae al depósito de almacenamiento.

Se considera que la descarga ha terminado, y esta el reactor vacío, cuando la presión en el interior de reactor es de 1 bar (presión atmosférica).

3.1.7. Filtrado

Una vez el producto esta descargado en el tanque de almacenamiento, se procederá al paso de filtración, para quitarle el níquel del catalizador, y su envío a deposito final una vez filtrado.

Esta operación se encarga de separar el níquel del ácido graso. Se realiza mediante un tipo de filtro de placas denominados filtros Schenk, que se describirá en el siguiente capítulo.

El producto pasa a través del filtro, que contiene unas tierras filtrantes, compuesta principalmente de SiO_2 , que ayudan a retener el níquel y dejar un producto filtrado con un contenido en níquel entre 0-15 ppm.

El producto, al salir del filtro, es enviado directamente al depósito destino.

3.2. Proceso productivo

En la Figura 3.1 se muestra el diagrama de bloques que sigue la materia grasa en el proceso productivo.

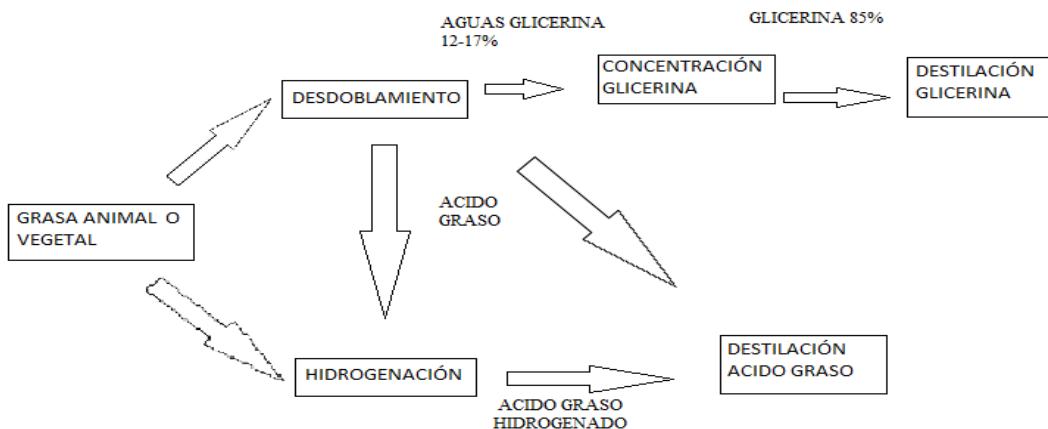


Figura 3.1. Diagrama de bloques proceso productivo

La tecnología de elaboración de un ácido graso sigue las siguientes etapas:

- Entrada de materia prima, ya sea grasa, animal o vegetal, de cualquier tipo.

La materia prima entra en cisternas de 24.000 kg y es descargada, después de comprobar mediante los análisis pertinentes que todos los parámetros se encuentran dentro de especificaciones.

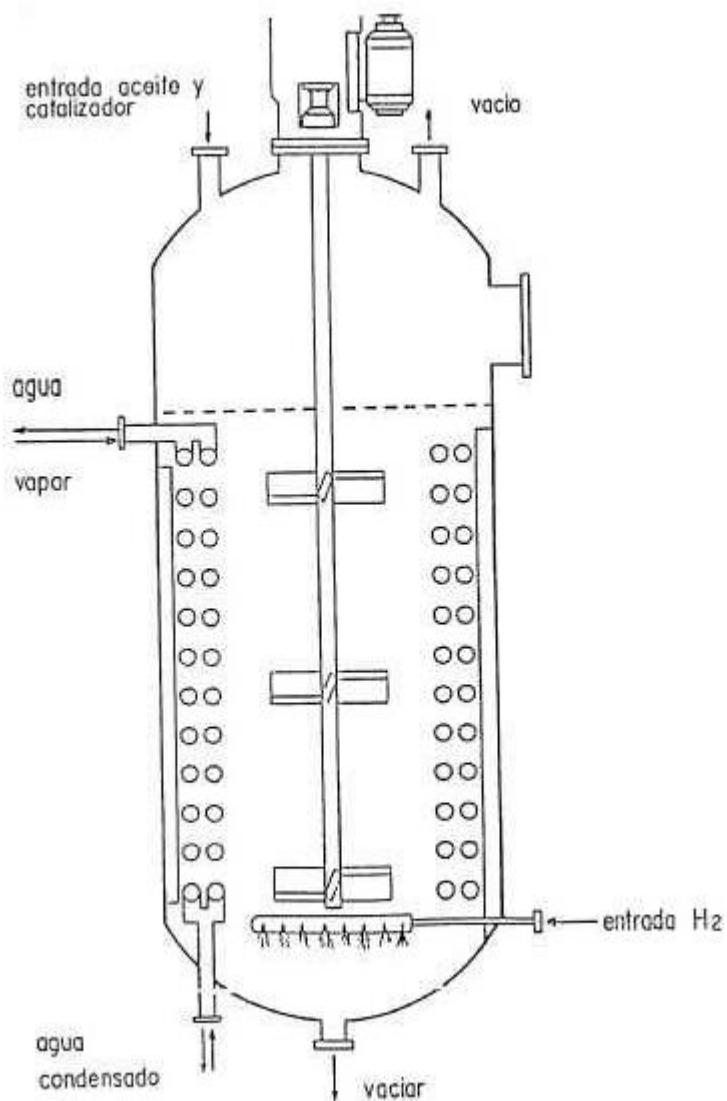
- Desdoblamiento.
- Hidrogenación.
- Destilación de ácido graso.

Por otro lado, las aguas de glicerina salidas del proceso de desdoblamiento siguen el siguiente camino:

- Concentración de glicerina
- Destilación de glicerina.

3.3. Reactor

El reactor utilizado es de los más populares, del tipo "Dead End" o de extremo cerrado y del que se decía en 1970 que "probablemente de todos los reactores del tipo batch que se han construido en EE.UU., en los últimos años, el más popular es el de extremo cerrado o dead end". En la Figura 3.2 se presenta el esquema de este reactor. El reactor en este caso tiene una capacidad de producto en torno a las 12 toneladas, aunque en este tipo de reactores se pueden encontrar capacidades entre las 5 y las 20 toneladas. El reactor mide 5,3 metros de altura y tiene un diámetro de 2,5 metros.



3.2. Figura reactor tipo “dead-end”

El hidrógeno de alta pureza, de origen electrolítico, se introduce por la parte inferior del reactor a través de un tubo con perforaciones pequeñas y con la corriente dirigida hacia abajo y debajo del último impulsor del agitador.

Este agitador es del tipo axial, gira a 1450 r.p.m., tiene 3 impulsores, cada uno conformado por 4 paletas planas inclinadas en 45° , de manera que al girar produzcan un flujo de aceite hacia abajo. En la parte superior se ubica, cerca de la superficie, un

impulsor, igual a los otros dos, que produce un vórtice en la superficie y succiona el gas hidrógeno que se encuentra en la parte superior del reactor, o sea, este vórtice es el que hace recircular el gas.

La ubicación del impulsor superior del agitador con respecto a la superficie del aceite, a la temperatura de trabajo, es crítica para la producción de un buen vórtice y por esta razón se prefiere dimensionar el reactor de manera que no permita grandes variaciones del nivel de aceite con variaciones del tamaño de la carga.

La relación altura/ diámetro del reactor, por esta razón debe estar entre 1,4 a 1,8.

El gas al entrar por la parte inferior, sube por los costados del reactor donde al encontrarse con los serpentines de calefacción-enfriamiento, hace que el aceite adquiera gran turbulencia.

Además, se colocan 4 bafles verticales entre la pared del reactor y los serpentines para mejorar la turbulencia y por lo tanto las condiciones de la reacción.

El consumo de energía de estos reactores es del orden de alrededor de 1,7 kW/m³ de materia grasa.

El reactor tiene un volumen libre de 25 a 40% del volumen total interior libre del reactor (descontando el volumen de los serpentines) y su objeto es conseguir que el ciclo de la hidrogenación se produzca sin necesidad de purgar los gases inertes del reactor durante el proceso, por economía de tiempo.

Se hace necesaria esta purga cuando, por la acumulación de impurezas gaseosas (gases inertes), provenientes del hidrógeno mismo, como de vapor de agua y oxígeno, aire proveniente del aceite o gases de reacciones secundarias en la materia grasa misma o sus impurezas, el volumen de gases reduce la presión parcial del hidrógeno y por lo tanto su solubilidad en el aceite

En estos reactores "Dead-end" o de extremo cerrado, el periodo de reacción o burbujeo, o sea cuando está entrando hidrógeno (gassing), es del orden de a 1/3 del tiempo total que se emplea en una operación de hidrogenación. El tiempo muerto o

perdido lo forman los períodos de carga y descarga del aceite, los calentamientos, el enfriamiento y el de control del proceso.

El serpentín es común tanto para calentamiento como para enfriamiento, teniendo cuatro válvulas automáticas:

- Dos válvulas que permiten el calentamiento de la grasa o aceite:

Una da entrada al vapor, proveniente de una caldera de vapor que trabaja a 12 bares de presión; y la otra a la salida del serpentín, para evacuar los condensados.

- Dos válvulas que permiten el enfriamiento del producto una vez se haya dado por finalizada la hidrogenación:

Una da entrada al agua de refrigeración, que se encuentra a 80°C para minimizar el contraste de temperatura, que podría provocar la rotura del serpentín; y la otra que da salida a esta agua de refrigeración devolviéndola así al depósito de agua. A la salida del depósito se encuentra una bomba que se acciona al detectar la apertura de la válvula de entrada de agua.

En el caso del reactor que se ocupa el presente trabajo, la línea de entrada de catalizador es independiente. Evitando así posibles atascos por materia grasa en dicha tubería.

El equipo de vacío consta de una bomba de anillo líquido, capaz de bajar la presión de vacío en el interior del reactor, hasta valores de 0.2 bares.

El reactor está provisto de un medidor de temperatura (PT-100) y un transmisor de presión.

3.4. Equipos auxiliares

A continuación se detallan los equipos auxiliares que componen la planta de hidrogenación:

- Bomba de carga
- Caudalímetro
- Tuberías
- Deposito descarga
- Filtros desniqueación

3.4.1. Bomba de carga

La bomba de carga del reactor es una bomba centrífuga construida en acero inoxidable AISI 316, acoplada a un motor que trabaja a 380 V, de 11 KW y 3000 r.p.m. Se consigue así un caudal de unos 30.000 kg/h.

3.4.2. Caudalímetro

El caudalímetro instalado en la línea de carga es un Proline promass 80F, que funciona por efecto coriolis y se ajusta perfectamente al tipo de fluido y las temperaturas del producto en el instante de la carga.

3.4.3. Tuberías

Todas las tuberías son de acero inoxidable 316 y su diámetro es de 2 pulgadas.

3.4.4. Depósito de descarga

El depósito de descarga está fabricado en acero inoxidable y tiene una capacidad de 60.000 litros. Tiene fondo cónico y sus dimensiones son:

- Diámetro: 3.5 metros
- Altura: 5.5 metros

El depósito lleva un serpentín de vapor, para calentar el producto en caso de necesidad. Y también está provisto de una sonda de temperatura tipo PT-100, para conocer la temperatura del producto en el interior.

A este depósito se le puso un recubrimiento exterior de poliuretano. El poliuretano realiza la función de aislante térmico, manteniendo así lo máximo posible el producto a la temperatura de descarga (100 °C).

3.4.5. Filtro desniquelación

El filtro de desniquelación es del tipo filtros *Schenk*. Es un filtro vertical, con una capacidad de producto de 1000 litros, que consta de:

- 20 placas metálicas, de 1 m² de superficie cada placa
- Un conducto interior perforado a una altura justo inferior de cada placa, en forma de eje, que es donde irá el producto ya filtrado.
- Un conducto lateral perforado a una altura justo superior de cada placa, que es por donde entra el producto y se reparte.
- Válvula superior de venteo de aire.
- Válvula de seguridad: Si el filtro llegara a adquirir una presión superior a 5 bares, se abriría la válvula de seguridad, con salida a un bidón. Ya que podría romperse alguna junta de cierre del filtro, con el peligro de salida de producto a alta temperatura.
- Válvula entrada de gas nitrógeno a presión 4 bares.

- Encamisado de vapor: El filtro tiene una doble pared exterior con un serpentín de vapor y una salida de condensados.
- Boca de salida de 50 cm de diámetro, con una tajadera, para abrir-cerrar.
- En la parte inferior, el eje central, esta acoplado a un motor con una reductora para hacer girar el eje con las placas a modo de centrifuga.

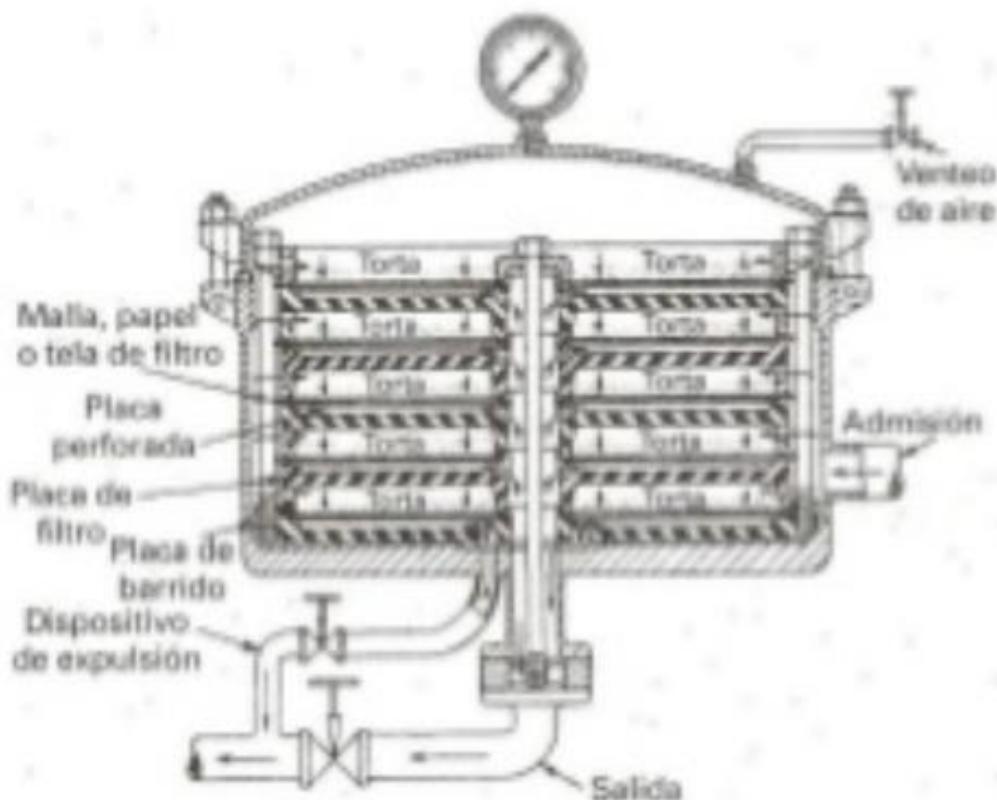


Figura 3.3. Esquema filtro Schenk

Cuando el filtro queda saturado por el níquel y demás componentes filtrantes, se procede a limpieza del filtro. De este modo se recupera el catalizador de níquel, que posteriormente y tras calcular su porcentaje en peso, es vendido a otras factorías que se encargan de recuperar este níquel.

CAPÍTULO 4: BIBLIOGRAFÍA

- [1]. “Aceites y grasas industriales” Editorial Reverté, S.A., Segunda edición, Barcelona, 1961, Alton E. Bailey.
- [2]. “Aceites y grasas industriales” Editorial Reverté, S.A., Segunda edición, Barcelona, 1961, Alton E. Bailey.
- [3]. “Introducción a la química industrial” Editorial Reverté, S.A, España, 1991, Ángel Vial Ortúñoz
- [4]. “Introducción a la química industrial” Editorial Reverté, S.A, España, 1991, Ángel Vial Ortúñoz
- [5]. “Catalysis, Inorganic and Organic” Editorial Reinhold, Nueva York, 1940, Berkman S., Morrell J.C. & Egloff G.
- [6]. “Grasas y aceites”, Vol. 53, Nº 2, 2002, págs. 229-238, N. Ajzenberg.
- [7]. “Heterogeneous hydrogenation of vegetables oils: a literature review” Vol. 39, 1997, págs. 253-318, Wldsink J.W.
- [8]. “Heterogeneous hydrogenation of vegetables oils: a literature review” Vol. 39, 1997, págs. 253-318, Wldsink J.W.
- [9]. “Heterogeneous hydrogenation of vegetables oils: a literature review” Vol. 39, 1997, págs. 253-318, Wldsink J.W.
- [10]. “Tecnología de aceites y grasas” Editorial Alhambra, España, 1981, E. Bernardini
- [11]. “Aceites y grasas industriales” Editorial Reverté, S.A., Segunda edición, Barcelona, 1961, Alton E. Bailey.
- [12]. “Aceites y grasas industriales” Editorial Reverté, S.A., Segunda edición, Barcelona, 1961, Alton E. Bailey.

[13]. “Fundamentals of Industrial Catalytic Processes” Editorial Chapman and Hall, Segunda edición, Londres, 1997, R. J. Farrauto & C. H. Bartholomew.

[14]. “Handbook of Commercial Catalysts: Heterogeneous Catalyst” Editorial Wiley, Segunda edición, Nueva York, 1995, H. Rase.

[15]. “Fundamentals of Industrial Catalytic Processes” Editorial Chapman and Hall, Segunda edición, Londres, 1997, R. J. Farrauto & C. H. Bartholomew.