

# Información Tecnológica

## Introducción a la hidrogenación de aceite y su implementación en un proceso supercrítico: caso del aceite de girasol

Por Nancy Ajzenberg

Departamento de Ingeniería Química – E.T.S.E.I.B. Diagonal 647, 08028 Barcelona, Spain  
Universitat Politècnica de Catalunya  
Email : ajzenberg@eq.upc.es

### RESUMEN

#### Introducción a la hidrogenación de aceite y su implementación en un proceso supercrítico: caso del aceite de girasol.

Con 25 millones de toneladas al año, la producción de aceite hidrogenado tiene su sitio en el mercado de la alimentación. Este artículo trata de la hidrogenación del aceite de girasol pasando por la economía del producto, la cinética de la reacción y el estudio de parámetros (como el reactor, la producción de isómeros, el catalizador) y explícita las necesidades de usar un nuevo proceso para cumplir normas ecológicas, sanitarias y económicas. Así, utilizando nuevos catalizadores de platino (en vez de níquel) y un solvente supercrítico, se baja la cantidad de isómeros *trans* producidos, que son nefastos para la salud. Además, la tecnología supercrítica mejora el proceso sobre todo del punto de vista de la reacción y del tratamiento del solvente.

**PALABRAS-CLAVE:** Girasol – Hidrogenación- Solvente – Supercrítico.

### SUMMARY

#### A short review about oil hydrogenation and its implementation in a supercritical process: sunflower oil case.

With 25 millions tons per year, the hydrogenated oil production is on the top in the food market. In this review we deal with the sunflower seed oil hydrogenation with special attention to the economy of the product, the reaction kinetic and parameters studies (like reactor, isomers production, catalyst). Furthermore we point out the necessities to use a new process considering ecological, safety and economic requirements. Then, using new catalysts based on Pt (instead of Ni) and a supercritical solvent, the *trans* isomers level can be reduced. Furthermore, the supercritical technology improves the process regarding reaction rate and solvent treatment.

**KEY-WORDS:** Hydrogenation- Solvent – Sunflower – Supercritical.

## 1. INTRODUCCIÓN

En este artículo centramos la atención en el aceite de girasol cuya producción de semilla casi alcanza

el 10% de la producción mundial (1998/1999). El girasol se emplea principalmente para la producción de aceite comestible o de margarina, pero también para resinas y jabón. Los mayores productores son Rusia, India, Egipto, Canadá y Argentina. Los componentes mayoritarios son el ácido linoleico (66,2%) y el ácido oleico (24,3%) [21].

Hoy en día, temas importantes surgieron, influyendo mucho la producción industrial y creando nuevos criterios y entonces nuevos procesos para sustituir a los antiguos. Esos temas, la mayoría implantados por los consumidores en lo que se refiere a la industria alimentaria, son: ecología, economía, salud. En el caso del aceite de girasol, el tema más importante es la producción de ácidos grasos *trans* generados durante la hidrogenación, los cuales, son nefastos para la salud. Hasta ahora, con el proceso de hidrogenación clásico, se produce unos 40% de esos isómeros *trans* [9]. En este artículo mostramos los beneficios que aportan la tecnología supercrítica al proceso de hidrogenación de aceite de girasol. Antes, haremos un breve repaso del proceso de hidrogenación de aceite, insistiendo en esos puntos que podrían ser mejorados utilizando un proceso supercrítico. Vamos a ver que no solo este tipo de proceso disminuye la producción de isómeros *trans* sino también ofrece un proceso limpio, económico y ecológico.

## 2. LA HIDROGENACIÓN DE ACEITES

En el caso de los aceites, la reacción de hidrogenación consiste en saturar los dobles enlaces de los ácidos grasos en presencia de un metal que cataliza la reacción. Es un proceso importante de catálisis heterogénea gas/sólido/líquido en el cual el grado de insaturación de los triglicéridos naturales disminuye con el objetivo de convertir los aceites líquidos en grasa sólida para aplicaciones en la industria de la alimentación, para la producción de margarinas, grasas para la repostería, manteca, aceite de mesa, los cosméticos, plastificantes, etc...

En este proceso, la reacción química no puede ocurrir si solo se mezcla el hidrógeno con el aceite. En efecto, la incorporación del gas en el doble enlace debe vencer una barrera energética considerable. La energía necesaria disminuye cuanto más fácilmente el hidrógeno y la grasa insaturada se adsorben sobre la superficie del catalizador. El catalizador puede ser a base de níquel, de cobre, de platino, de paladio u otros metales y hace que la reacción transcurre más rápidamente.

Durante la reacción de hidrogenación, se consideran tres fases: la del hidrógeno en la fase gas, la del aceite líquido y la del catalizador sólido. Para obtener buenos rendimientos, no solamente se necesita un catalizador activo, sino también buenas condiciones de transferencia de masa entre el gas, el líquido y el catalizador [4]. El rango de temperatura para la hidrogenación de aceites vegetales es 127-190°C y de presión 0.5-5 bar.

El proceso de hidrogenación permite lograr varios objetivos de interés tecnológico [7]:

- Modificar la composición de las grasas y de los aceites, y, por tanto, sus propiedades físicas y químicas.
- Disminuir la insaturación de los ácidos grasos.
- Hidrogenar parcialmente los enlaces múltiples de los aceites para uso alimentario y a fin de mejorar su resistencia a la oxidación atmosférica.
- Producir grasas con propiedades físicas determinadas que cumplan de necesidades concretas para su uso posterior.

### 3. LAS MARGARINAS Y LA ECONOMÍA DE LOS ACEITES

El aumento de colesterol en la población ha causado una disminución del consumo de mantequilla. Poco a poco, la mantequilla ha ido substituyendo por la margarina u otros productos hidrogenados.

Desde un punto de vista comercial, hay dos tipos de margarina: la margarina de mesa (aspecto cualitativo) con una temperatura de fusión de la fracción de grasa de 36°C, y la margarina industrial (aspecto cuantitativo), más hidrogenadas, con una temperatura de fusión alrededor de los 42°C. El producto preponderante es la margarina de mesa aunque el uso de las margarinas industriales va creciendo.

La producción de margarinas y de grasas anhidras (utilizadas para los productos horneados, helados y las cremas comestibles y de dulcería, las patatas fritas) es una de las principales en las industrias alimentarias.

Los principales ingredientes utilizados en la elaboración de margarinas y grasas anhidras son los aceites de palma y de palmito, el aceite de coco, la grasa, la manteca y los aceites de pescados, de soja, de girasol y de maíz. En la industria se usan

mas los aceites vegetales que los aceites animales o de peces, por dos razones principales:

- facilidad de manejo durante la elaboración
- preocupación del consumidor sobre los problemas de salud derivados del consumo de grasas animales.

Aunque el proceso tecnológico es antiguo, sigue siendo un tema importante en investigación, no sólo por el catalizador sino también por las condiciones de reacción. Por un lado, la investigación se concentra en la obtención de catalizadores más eficientes y en la reducción de los tiempos de reacción. Por otro lado, el mercado exige margarinas con pocas cantidades de *trans*-insaturados, lo que influye el desarrollo de trabajos de investigación sobre sistemas catalíticos más selectivos para bajar la cantidad de este tipo de isómeros [7].

Hoy en día, una docena de empresas situadas en España producen margarinas y grasas anhidras, cuyo consumo es cinco veces superior al de mantequilla. La producción principal (alrededor del 70%) se centra en cuatro de ellas: Agra S.A., Henkel Iberica S.A., Starlux S.A. y Refinesa S.A. [7].

En la figura 1 se puede ver el reparto mundial por tipo de semilla.

## 4. LOS ÁCIDOS GRASOS TRANS

### 4.1. Introducción

Los aceites y las grasas comestibles se componen, principalmente, de triglicéridos (ésteres de 3 ácidos grasos monocarboxílicos y glicerol), y así los ácidos grasos se encuentran con varias formas isómeras.

Los ácidos grasos tienen varias funciones fisiológicas. Actúan como fuente de energía primaria, como componentes de biomembranas y, en menos proporciones, como precursores de las prostaglandinas [2].

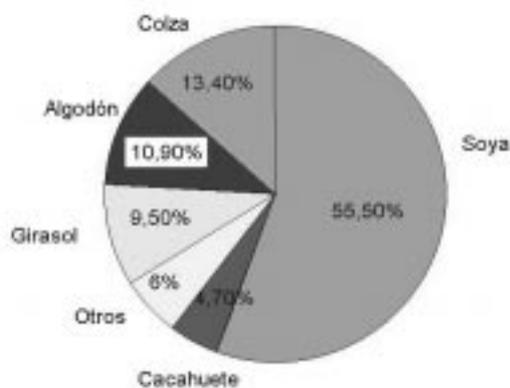


Figura 1  
Reparto de la trituration mundial (1998/1999).

Los ácidos grasos saturados tienen solo los isómeros que resultan de ramificaciones de la cadena. Este tipo de isómeros es poco común en los aceites y las grasas. Sin embargo, en los ácidos grasos insaturados se encuentran dos tipos de isómeros: de posición y geométricos. Los isómeros de posición se refieren a la posición del doble enlace en la cadena. Se encuentran comúnmente en los carbonos 9, 12 o 15. La isomerización geométrica corresponde a la posición de los grupos funcionales respecto al doble enlace. Existe isómeros *cis* y *trans* (figura 2). En el caso de un isómero *trans*, el doble enlace bloquea la rotación de la molécula.

Los ácidos grasos que tienen más de un doble enlace pueden existir con varias configuraciones. Así, el ácido linoleico (C18:2) tiene los isómeros *cis*, *cis-trans* y *trans-trans*.

En la naturaleza, los ácidos grasos se encuentran con más frecuencia en la forma *cis*. En consecuencia, los isómeros *trans* son prácticamente inexistentes en los aceites y las grasas de origen vegetal que no son refinadas. Estos isómeros *trans* están creados durante las reacciones químicas, como la oxidación que interviene durante la extracción, el refinado, el almacenamiento o en la hidrogenación [2, 4].

Los isómeros *trans* tienen puntos de fusión más altos que los *cis*. Los isómeros *trans* alteran la estabilidad térmica de las estructuras cristalinas y por supuesto la textura de los productos [2].

#### 4.2. Economía

En la Tabla I se puede ver el contenido de ácidos grasos *trans* en varios productos y en la Tabla II, el contenido de ácidos grasos *trans* en las margarinas y las grasas hidrogenadas en varios países expresados como porcentaje en peso de ésteres metílicos [4].

El consumo de ácidos grasos *trans* se estima a 2,0-3,0 g por día y por persona en España; 11,0-28,0 g por día y por persona en Brasil. Se estima la fracción de ácidos grasos entre 0,1 % para el aceite de oliva y 16,8 % para las margarinas, pasando por un máximo de 20,8 % para las patatas fritas [7].

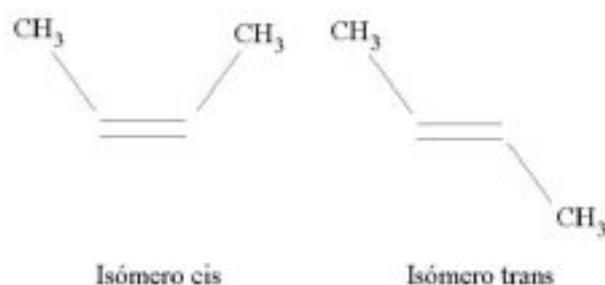


Figura 2  
Ejemplo de isómeros *cis* y *trans*.

Tabla I  
Contenido en ácido graso *trans* de varios productos [17]

Producto	% ácido graso <i>trans</i>
Margarina	0,6-23,5
Grasa comestible	0,1-31,8
Patatas fritas	5,8-32,8
Pasteles	0-15,5
Aperitivos	0,1-20,2
Grasas animales y leche de ru- miantes	1,5-10,6 < 1
Carnes y derivados	

Tabla II  
Contenido en ácido graso *trans* en las margarinas y las grasas hidrogenadas [4]

País	Producto	% isómero <i>trans</i>
Estados Unidos	Margarina suave	10,7-21,0
	Margarina dura	14,8-30,1
	Grasa hidrogenada	0,7-35,4
Japón	Margarina suave	13,7
	Grasa hidrogenada	14,7
Alemania	Margarina suave/dura	0-12,9
	Grasa hidrogenada	0-19,9
Italia	Margarina suave	0,6-21,2
	Margarina dura	0,4-34,6
Inglaterra	Margarina suave/dura	4,1-42,3

#### 4.3. Los ácidos grasos *trans* en la hidrogenación de los aceites

La hidrogenación de aceite constituye una modificación química importante. El contenido de ácidos saturados aumenta en la mayoría de los casos, y, lo que es más importante, la insaturación puede ser modificada. Aunque nuevos métodos permiten disminuir de manera relativamente significativa la formación de isómeros *trans*, razones mecánicas hacen que los procesos actuales de hidrogenación producen algunos dobles enlaces *trans*. Por supuesto, sería incorrecto decir que esos ácidos grasos no son naturales porque existen ya reacciones de hidrogenación que se producen de forma natural. Por

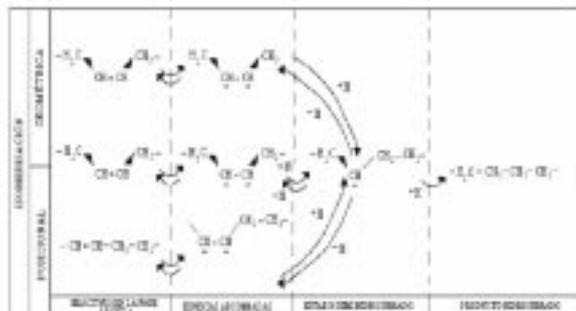


Figura 3  
Isomerizaciones de posiciones y geométricas [8]

ejemplo, dentro del tracto de los rumiantes, los microorganismos convierten la grasa consumida durante la dieta en productos hidrogenados. Así, la capa de grasa y las grasas de la leche de los rumiantes contienen la mayor parte de los isómeros caracterizados en la hidrogenación catalítica [5].

Las migraciones de los dobles enlaces están frecuentemente asociadas a un cambio de configuración de *cis* (isómeros naturales) a *trans*, a causa de una energía más débil de este último (figura 3). Sin embargo, una gran concentración de hidrógeno adsorbido da una saturación completa de los dobles enlaces [8].

**4.4. Efecto de los isómeros *trans***

Las consecuencias para la salud de la ingestión de ácidos grasos *trans* no están claramente definidas en la literatura.

Sin embargo, por lo de los efectos de la cantidad de ácidos grasos *trans*, en comparación con el contenido de grasa sólida en las grasas hidrogenadas de composición similar, se observa que a una más grande cantidad de isómeros *trans* corresponde más grandes cantidades de grasa sólida.

Del punto de vista tecnológico, la formación de ácidos grasos *trans* es deseable en la hidrogenación parcial, porque proporciona productos con puntos de reblandecimiento y dominios de plasticidad similares a los observados para las grasas animales y cuyas características son deseables en los alimentos. Los efectos de la presencia de ácidos grasos *trans* en los aceites y las grasas fueron estudiados por un Comité Especial de Salud de Canadá, y se concluyó que [2, 4, 5]:

- aumentan los síntomas de deficiencia en ácidos grasos esenciales.
- tienen propiedades semejantes a las de los ácidos grasos saturados (como las propiedades arterogénicas).
- pueden aumentar el peso de los riñones y el nivel de lípidos en el hígado y 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 manera que los 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 su concentración, de la duración de la dieta, del tipo de tejido y de los isómeros [2].

Los parámetros como la ingestión insuficiente de ácido linoleico, con la presencia de gran cantidad de isómeros *trans*, pueden ocasionar cambios metabólicos, haciendo que los ácidos grasos no esenciales pueden formar prostaglandinas cuyos efectos son imprevisibles o desconocidos. Así, los ácidos grasos *trans* no tienen efectos contrarios o específicos en comparación con los ácidos grasos saturados o *cis*-insaturados, con la condición de que el ácido linoleico sea presente de manera suficiente en la dieta.

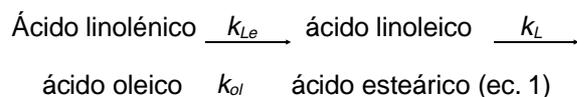
En conclusión, los efectos de la ingestión de los ácidos grasos *trans* no están claramente definidos pero una disminución de esos parece recomendable.

**5. CARACTERÍSTICAS CINÉTICAS DE LA HIDROGENACIÓN DEL ACEITE DE GIRASOL**

Durante el proceso de hidrogenación en el cual el hidrógeno se adiciona al doble enlace, interviene también la migración y la isomerización geométrica de los dobles enlaces [15].

En la figura 4 se presenta el esquema de hidrogenación del aceite de girasol teniendo en cuenta las isomerizaciones.

El esquema simplificado de la reacción cuando no tenemos en cuenta los isómeros de posición o geométrico es el siguiente:



k : constante de velocidad

Le: ácido linolénico

L: ácido linoleico

ol : ácido oleico

En un sistema trifásico, la reacción se produce a las interfaces aceite-solvente donde los catalizado-

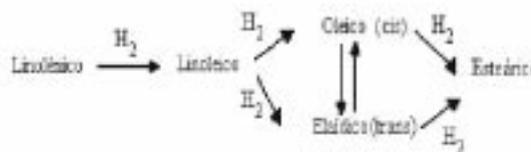


Figura 4  
Esquema de la hidrogenación del aceite de girasol: caso en que se consideran las isomerizaciones [15]

res están presentes. Así, las interfaces líquido-líquido son uno de los parámetros más importantes que influye la velocidad de la reacción y debe ser suficientemente grande. Los valores de  $k_{ie}$  y de  $k_i$  son semejantes en comparación con las de  $k_{oi}$ . Esto indica que los dobles enlaces conjugados se crean por migración de los dobles enlaces en los compuestos poliinsaturados durante la hidrogenación. Esto resulta en una reactividad más grande de los dienos y especialmente de los trienos comparado con los compuestos monoinsaturados [16]. Este mecanismo de saturación produce los isómeros de posición o geométricos del ácido linoleico a partir del ácido *cis*-linoléico. La hidrogenación de los compuestos monoénicos es mucho más lenta. Las moléculas de ácido oleico son, a causa de su menor afinidad por el catalizador, más o menos excluidos de la competición a causa de fenómenos de adsorción al principio del proceso de hidrogenación. Los dienos se hidrogenan rápidamente, y lo que sigue es una disminución de la concentración de ácidos iso [15].

Según los estudios de Naglic u otros [16], la presencia de ácido linoléico retrasa la migración de los dobles enlaces y al mismo tiempo, acelera la reacción de hidrogenación. Este comportamiento se explica por el hecho de que el ácido linoleico contiene dos dobles enlaces que pueden dar lugar a la formación de dienos conjugados extremadamente reactivos. Estos dienos conjugados pueden ser fácilmente hidrogenados, hasta con condiciones en las cuales la cantidad de hidrógeno en la superficie del catalizador es el parámetro limitante del proceso de hidrogenación entero. Con tales condiciones, todos los otros ácidos grasos están hidrogenados grandemente. Es por eso que solo la migración de los dobles enlaces ocurre.

Con el esquema cinético (ec. 1), el parámetro de selectividad,  $S$ , está definido como la preferencia a hidrogenar los polienos en comparación con los monoenos.

Se nota así la selectividad para los diinsaturados [7, 8, 15, 22]:

$$S_L = k_L / k_{oi} \quad (\text{ec. 2})$$

Y la selectividad para los triinsaturados:

$$S_{Le} = k_{Le} / k_L \quad (\text{ec.3})$$

Con el objetivo de describir la formación de isómeros *trans* durante la hidrogenación, se utiliza el parámetro de isomerización. Este define la cantidad de isómeros *trans* producidos, respecto a la cantidad unitaria del índice de iodo [7]. La isomerización se define también mediante otros índices como el índice de isomerización que une la velocidad de isomerización de un compuesto insaturado a la velocidad de hidrogenación.

En la Tabla III se puede ver los valores de las constantes de velocidad y de isomerización en los

Tabla III  
Composición en ácido graso del aceite de girasol no tratado y parcialmente hidrogenado: valores experimentales ( $k_{Le}$ ,  $k_L$ ,  $k_{oi}$  en  $\text{min}^{-1}$ ) [15]

Aceite no tratado (composición en ácido graso en % (m/m))	
C16:0	7,0
C18:0	4,5
C18:1	22,2
C18:2	65,2
C18:3	—
Aceite parcialmente hidrogenado (composición en ácido graso en % (m/m) después 120 min.)	
C16:0	7,0
C18:0	8,9
C18:1	79,6
C18:2	3,6
C18:3	—
$k_{Le}$	—
$k_L$	0,059
$k_{oi}$	0,002
$S_{Le}$	—
$S_L$	32,8
$S_{ol}$	0,80

casos del aceite de girasol no tratado y parcialmente hidrogenado [15].

## 5. EL REACTOR Y EL CATALIZADOR

### 5.1. El reactor

El reactor debe tener un sistema de enfriamiento para controlar la temperatura de la reacción que es exotérmica. Industrialmente, la hidrogenación se realiza en reactores discontinuos (STR). El reactor debe tener las características siguientes:

- El aceite debe llegar hasta la temperatura de reacción lo más rápido posible.
- La distribución del catalizador en el aceite debe ser la más homogénea posible.
- El hidrógeno debe disolverse y dispersarse en la suspensión aceite-catalizador.
- hermético
- máximo de seguridad.

Por ejemplo, la composición de varios ácidos grasos con el tiempo para el aceite de girasol en un CSTR de laboratorio con condiciones de temperatura y de presión constantes (189°C; 101,33 kPa y 0,02% Ni/aceite) se puede ver en la figura 5 [7].

### 5.2. El catalizador

La palabra catálisis designa la aceleración de una reacción añadiendo en el medio de reacción un

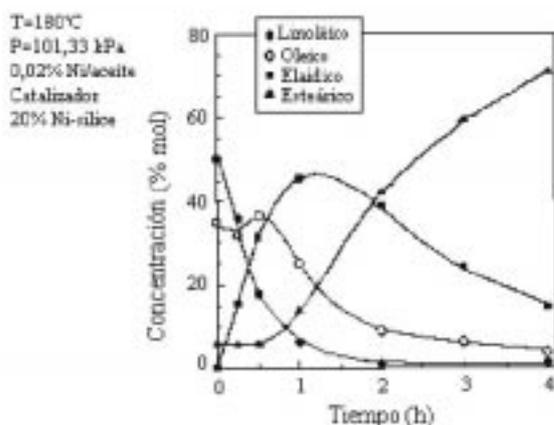


Figura 5  
Evolución de la composición de un aceite de girasol con el tiempo durante una hidrogenación en un CSTR [5]

cuerpo, en cantidad mínima, recuperable al final de la reacción: el catalizador. La paradoja viene de que el catalizador afecta la transformación que cataliza, sin que le sea afectado. Hablamos de catálisis homogénea cuando el catalizador está disuelto en solución, y de catálisis heterogénea cuando se encuentra en el estado sólido, lo que le separa de la solución comportando los coparticipantes de reacción, o reactivos.

Todos los catalizadores actúan bajando la energía de activación sin modificar las de los reactivos o productos. El estado de transición, de energía elevada, solo puede recaer a un estado energético más bajo, que sea el de los reactivos o el de los productos. La catálisis tiene una gran importancia económica y aparece imprescindible a la industria química. Esta emplea sobretodo la catálisis heterogénea, en reacciones conducidas a temperaturas de algunos centenares de grados y, la mayoría del tiempo, en mezclas de reacción gaseosas.

Hoy en día, la hidrogenación de grasas y de aceites en la industria de la alimentación se realiza casi de forma exclusiva con catalizadores de níquel por su costo bajo, en comparación con otros metales, y de su buena actividad. Sin embargo, por la alta toxicidad de esos catalizadores, el estudio de catalizadores soportados basándose en metales distintos del níquel, en el caso de hidrogenación de aceites para el consumo alimentario, presenta un importante interés industrial. Por un otro lado, las cuotas sanitarias imponen una disminución del nivel de isómeros *trans* en los aceites y las grasas.

En la tabla IV se presenta el efecto de las condiciones del proceso sobre la hidrogenación del aceite de girasol, usando níquel como catalizador.

La suma de hidrógeno sobre el grupo olefínico de los triglicéridos insaturados puede ser realizado con catalizadores homogéneos o heterogéneos. Las re-

Tabla IV  
Efecto de las condiciones del proceso sobre la hidrogenación de aceite de girasol [6]

Condiciones		180°C	180°C	180°C	150°C	120°C
% Ni		7,5	0,75	15	15	15
	rpm	50	30	00	00	00
	atm	5	3	3	3	3
<b>% Ácido esteárico</b>						
		0,0	10,5	8,2	9,8	12,7
25		8,1	6,9	8,1	10,4	15,0
0,05		6,4	5,6	7,1	9,8	12,0
0,1						
<b>% Ácido <i>trans</i></b>						
		0,0	34	38	35	28
25		38	41	38	31	16
0,05		41	43	39	34	22
0,1						

acciones homogéneas son realizables utilizando complejos de metales de transición solubles. La hidrogenación catalítica heterogénea necesita metales activos de clase III y II: Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au/Rh, Ir, Ru y Os.

Esos metales generalmente se dispersan sobre soportes tipo Kieselghur, sílica-alúmina o carbono. Este soporte actúa, entre otro, como filtro, mejorando la superficie específica. Así se puede añadir varios promotores en la formulación del catalizador, como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MgO, etc... [8]. A causa de sus altas actividades, esos metales se suman en menor proporción. Una vez hidrogenado, el aceite sufre una filtración eficaz para eliminar totalmente el catalizador, sobre todo en el caso del níquel a causa de su alta toxicidad. En el caso de algunos catalizadores, se recuperan también a causa de su costo elevado. Un mismo catalizador puede ser utilizado varias veces, aunque la actividad y la selectividad de estos varían a causa de su envenenamiento progresivo. El potencial de esos catalizadores hace que sean más atractivos.

Del punto de vista de la selectividad y de la disminución de la producción de isómeros *trans*, el platino

Tabla V  
Comparación del % de isómeros *trans* con un catalizador de níquel y de paladio [10]

Catalizador	Iodine Value	% <i>trans</i>
Ni	94	35,0
Pd	90	6,5

y el paladio son catalizadores de mejor calidad en comparación con el níquel (tabla V). Esos catalizadores reaccionan a temperaturas más débiles (50-89°C) en comparación con las de níquel (150-220°C), ofreciendo así un ahorro de energía que no es despreciable [10].

Un estudio de Zajcew [7, 8] sobre varios catalizadores soportados, ha permitido definir las comparaciones siguientes del punto de vista de:

- la actividad: Pd>Rh>Pt<Ir>Ru
- la migración de los dobles enlaces: Pd>Rh>Ru>Ir>Pt
- la isomerización *cis-trans*: Pd>Rh>Ru>Ir><<Pt
- la selectividad: Pd>Rh>Pt>Ru>>Ir.

En la figura 6 se compara el efecto del níquel y del paladio en el nivel de formación de isómero *trans* en el caso de la hidrogenación parcial del aceite de soja [10].

Los progresos en la hidrogenación de los aceites dependen, entre otros, de las propiedades de adsorción del catalizador. Los inhibidores de la reacción pueden ser adsorbidos en la superficie del catalizador [17]. Los venenos usuales son compuestos conteniendo elementos del grupo V, VI y VII de la tabla periódica, el azufre y el fósforo son los mas frecuentes. El azufre impide al níquel adsorberse y disociar el hidrógeno disminuyendo así su actividad y promoviendo las reacciones de isomerización. Otras impurezas como los compuestos halogenados, los ácidos grasos libres, los óxidos de ácidos grasos, los jabones y el agua reducen también la actividad de los catalizadores.

La disminución de la producción de isómeros *trans* durante la hidrogenación de los aceites se convirtió esos últimos años en una verdadera apuesta industrial. Cualquier que sea el catalizador, existe siempre un estado de transición por lo cual el doble enlace sirve a la vez para la migración y la estereomutación. Las razones fundamentales para esas bi-reacciones son la inestabilidad termodinámica de

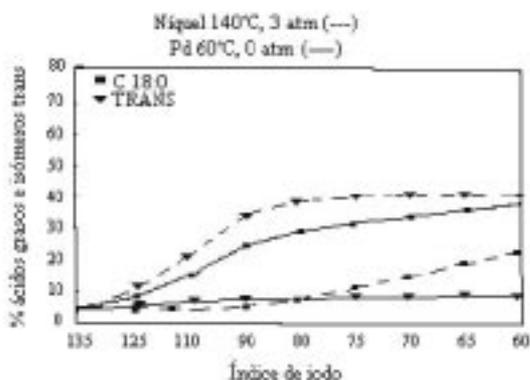


Figura 6  
Hidrogenación parcial del aceite de soja: comparación entre los catalizadores de paladio y níquel [10]

Tabla VI  
Efectos de los parámetros del proceso sobre la hidrogenación [8]

Aumento de	Efecto sobre la			
	velocidad	selectividad	isomerización	
Temperatura	++	++	++	++
Presión	+++	---	---	---
Agitación	++++	----	----	----
Concentración de catalizador	++	-	-	-

sistemas insaturados naturales. La relación entre la selectividad y la isomerización fue confirmada por modelización matemática mostrando así que la isomerización es una consecuencia de la selectividad. La selectividad así que la isomerización dependen de las condiciones experimentales como se resume en la tabla VI [8].

El uso del platino como catalizador minimiza la formación de ácidos insaturados *trans*, que es un problema de actualidad de un punto de vista sanitario. Además, esos catalizadores del grupo del platino eliminan los problemas de oxidación encontrados con los del níquel.

Los catalizadores a base de cobre se caracterizan por una excelente selectividad, sobretodo con el ácido linoleico. Tienen sin embargo una capacidad al envenenamiento más grande que los catalizadores de níquel [7, 8].

El paladio es un catalizador de hidrogenación extremadamente activo y conocido por ser mas activo que el níquel en el caso de la hidrogenación de aceite vegetal. Sin embargo, tiene una mayor sensibilidad a los venenos y una recuperación difícil [8].

La industria sigue buscando catalizadores cuyos condiciones de operación sean más suaves y produzcan menos isómeros *trans*. Con este objetivo, parece que los catalizadores de paladio sean más prometedores.

Es cierto que se necesita una comprensión perfecta del proceso de hidrogenación de aceite para optimarlo y sobretodo considerando la concepción del catalizador. Sin embargo, viendo la gran cantidad de trabajos hechos sobre este tema, podemos concluir que la hidrogenación de los aceites comestibles queda muy activa.

## 6. LA HIDROGENACIÓN EN SOLVENTE SUPERCRÍTICO

Primero, hacemos un recapitulativo sobre la definición de un fluido supercrítico y de sus propiedades físico-químicas.

Las sustancias puras pueden encontrarse ya en el estado sólido, ya en el estado líquido, ya en el estado gaseoso. En el diagrama temperatura-presión, las regiones que corresponden a esas tres fases están separadas por las curvas de cambio de estado, concurrentes en el punto triple. La curva de vaporización (líquido-gas) presenta un punto parado, llamado punto crítico y que corresponde a un par temperatura-presión ( $T_c$ ,  $P_c$ ). La mayoría de los compuestos orgánicos simples llegan fácilmente a este punto. Así, encima de este punto crítico ( $P > P_c$  y  $T > T_c$ ), un estado único existe: se dice que el fluido es supercrítico y presenta propiedades muy particulares para elaborar unos procesos nuevos. En efecto, los fluidos supercríticos y los líquidos "subcríticos" ( $P > P_c$  pero  $T < T_c$ ) se usan generalmente en un dominio de presión de 0,9 hasta 1,2  $T_c$ ; dónde tienen una densidad bastante cerca de la de los líquidos y una viscosidad apenas superior a la de los gases. Además, es muy fácil modificar de manera importante su densidad y correlativamente, su poder solvente, modificando su presión y/o su temperatura. Estas propiedades hacen de los fluidos supercríticos unos solventes con una "geometría variable": son solventes excelentes en condiciones supercríticas y muy malos en el estado de gas comprimidos [18].

Es muy interesante añadir que esos fluidos se reciclan fácilmente y permiten la separación de compuestos disueltos con una expansión o despresurización gradual. Así se evita el uso de productos caros o consumidores de energía para secar. Además se evitan los residuos de solvente en los productos, tema importante en la industria de la alimentación [13, 19].

Así los beneficios de un proceso de hidrogenación en medio supercrítico están a la vez del orden ecológico y económico.

Los fluidos supercríticos hacen del proceso de hidrogenación, una técnica fiable, rápida y fácilmente controlable en el dominio de la química orgánica y considerando la escala del laboratorio.

Además, una unidad piloto de pequeña escala es suficiente para producir compuestos en cantidades apropiadas para la producción industrial de productos farmacéuticos y en el dominio de la química fina [11].

La miscibilidad completa de los fluidos supercríticos con otros gases es una de las características importantes de este tipo de medio de reacción y especialmente en el caso de las reacciones de hidrogenación. El hidrógeno sólo tiene una solubilidad limitada en muchos líquidos. Así, las velocidades de hidrogenación muchas veces se controlan por la transferencia de masa del hidrógeno al líquido.

Los lípidos son solubles en los solventes orgánicos que no son o poco polares e insolubles en los solventes acuosos, y son también solubles en los fluidos supercríticos. La solubilidad de los lípidos en

los fluidos supercríticos varían de forma considerable según la polaridad de las moléculas implicadas y del tipo de fluido utilizado [18].

En la hidrogenación parcial clásica, la mayoría de los dobles enlaces *cis* se transforman en *trans*. Se observa una media de 30 hasta 50% de *trans* durante la hidrogenación parcial del aceite. A causa de la polémica sobre los efectos de los ácidos grasos *trans* en la salud, el uso de la hidrogenación parcial disminuye.

De hoy en día, hay dos principales maneras para llegar hasta el punto de fusión deseado con un contenido en ácidos grasos *trans* debajo de los 5% (que corresponde a un nivel normal para la mantequilla). En la primera, se hidrogena enteramente un aceite líquido y luego se transesterifica este aceite. En la segunda, se usan aceites exóticos, como el aceite de palma. Aunque esas dos técnicas son más caras que el proceso tradicional de hidrogenación parcial, su uso no para de crecer porque resuelven el problema de la producción de ácidos grasos *trans*. Un nuevo método empleando la tecnología supercrítica puede disminuir el nivel de *trans* en un proceso de hidrogenación total.

En el caso de la hidrogenación de los lípidos, la velocidad de la reacción viene limitada por la concentración del hidrógeno en la superficie del catalizador. Esto es la consecuencia de las resistencias de transporte del gas, entre la fase gas y la fase líquida; en la fase líquida y entre la fase líquida y el catalizador. Se pueden suprimir esas resistencias al transporte utilizando la tecnología supercrítica. Sumando, por ejemplo, propano al sistema, es posible llevar la mezcla de reacción a un estado supercrítico o casi-supercrítico. En estas condiciones, el propano disuelve a la vez el lípido y el hidrógeno y se forma una fase homogénea, en la que las resistencias de transporte se eliminan. Así se aumenta el grado de hidrogenación y los aceites son menos sensibles a la oxidación.

En el figura 7 se puede ver el perfil general de la concentración de hidrógeno para un proceso clásico de hidrogenación [9].

La presión de hidrógeno en la fase gas se designa por A. El nivel B está controlado por la solubilidad del hidrógeno en la fase líquida. Esta solubilidad es muy grande y poca afectada por la presión del hidrógeno y la temperatura. Añadiendo solventes al líquido se la puede aumentar de manera considerable. La variación de concentración entre B y C depende del transporte de hidrógeno a través del líquido. Se puede eliminar este cambio con una agitación perfecta. El cambio de concentración entre C y D depende de la difusión en la capa límite a la superficie y dentro de los poros del catalizador. Esta variación parece más pequeña que aquella encontrada en un proceso clásico a causa de las muy buenas propiedades de transporte de los medios supercríticos (figura 8).

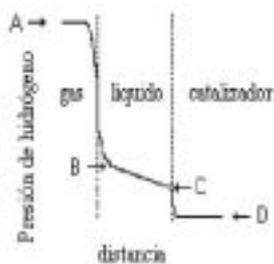


Figura 7

Perfil de presión de hidrógeno durante un proceso clásico de hidrogenación [9]

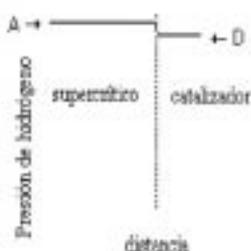


Figura 8

Perfil de presión de hidrógeno durante un proceso de hidrogenación supercrítico [9]

La hidrogenación de aceites constituye una modificación química importante. Durante la reacción, se forman isómeros *trans* y aunque no se sabe muy bien sobre las consecuencias de la ingestión de esos ácidos grasos *trans* parece recomendable evitar al máximo su producción. Así, las aportaciones de una tecnología supercrítica en el caso de la hidrogenación de aceites y considerando el producto en sí mismo, son los siguientes:

- Producción menor de ácidos grasos *trans* en comparación con el proceso de hidrogenación clásico.
- Aumento de la solubilidad de los lípidos en los fluidos supercríticos.

Se realizaron dos trabajos importantes en este tema a la Universidad de Chalmers en Suecia en el laboratorio del Profesor M.Härröd.

El primero se concentra sobre la hidrogenación catalítica heterogénea de ésteres metílicos de ácidos grasos en alcoholes grasos. Con el objetivo de aumentar la concentración de hidrógeno en la superficie del catalizador, se suma a la mezcla de reacción propano supercrítico. Así se obtiene una conversión completa del sustrato líquido y eso en sólo algunos segundos y las velocidades de reacción están claramente superiores a las que se pueden observar en un sistema multifásico [23, 24].

El segundo estudio considera una mezcla supercrítica o casi-supercrítica de hidrógeno, de aceite ve-

getal y de propano a 70-200°C. Se emplea un reactor a lecho fijo con un catalizador de Ni o Pd sobre carbono. En este caso, la velocidad de hidrogenación es unas 1000 veces superior y entonces se puede dividir por 10 el tamaño del reactor y del equipo en comparación con el de los reactores autoclaves tradicionales, lo que reduce el gasto de 25% al menos. Con este proceso, se aumentó la velocidad de la reacción porque todo el hidrógeno está utilizado (eliminación de los fenómenos de transporte) y los poros del catalizador no están llenos de líquido estancado. Además, este proceso permite reducir el contenido de ácidos grasos *trans* por debajo del 5% (por 40% en el proceso clásico) [12, 14].

Thomas Swan, Chematur, Degussa (para el catalizador) y el equipo de investigación de M.Poliakoff (Universidad de Nottingham, U.K.) desarrollaron una fábrica de hidrogenación produciendo 1000 kg/h y usando CO<sub>2</sub> supercrítico como solvente. Esta fábrica será operativa en Marzo del 2001 y hidrogenará isofeona. Después se utilizará este proceso para hacer reacciones de Friedel-Crafts.

El objetivo de este proyecto fue sustituir los solventes orgánicos volátiles empleados en el proceso clásico de hidrogenación, por fluidos supercríticos. Resulta un proceso ecológicamente más limpio.

Con esta técnica se obtienen rendimientos y selectividades mayores que los obtenidos con un proceso clásico. Además, el CO<sub>2</sub> supercrítico no es tóxico, no es inflamable y es barato [1, 3, 20].

Hay también los últimos trabajos de Poliakoff que tratan de la hidrogenación en continuo de ciclohexeno-1 en ciclohexano-2 en CO<sub>2</sub> o propano supercrítico sobre catalizadores de metales nobles con soporte de polisiloxano.

Luego, se hidrogenaron epóxidos, oximas, nitrilos, alcoholes, cetonas y aldehídos aromáticos y alifáticos con esta técnica. Se puede hidrogenar esos compuestos en continuo, produciendo grandes cantidades por un pequeño volumen de reactor [11].

Así, con esta técnica se puede hidrogenar muchas moléculas y el tema queda abierto porque hasta ahora, han aparecido pocos trabajos.

## 7. CONCLUSION

El tema de la hidrogenación de aceite sigue siendo un tema muy desarrollado en la investigación tanto por el catalizador como por el reactor. Resulta que un fluido supercrítico como solvente de la reacción aporta muchos beneficios importantes en el proceso de hidrogenación de aceite. En primer lugar, el hecho de emplear un fluido supercrítico como solvente baja la producción de isómeros *trans* de 40 hasta 5%. Luego, mejora la separación del solvente con los productos, evitando una posible contaminación en el producto final. Así, se mejora el proceso en el tema de la salud. Además, los fluidos supercríticos se reciclan fácilmente. Así que, aunque la instalación de

un proceso supercrítico cuesta más que un proceso clásico, luego se ahorra dinero con el reuso del solvente y que no se plantea el problema del tratamiento del solvente.

De un punto de vista químico, en lo de la hidrogenación de aceite con un solvente en el estado supercrítico, se mejora los fenómenos de transporte del hidrógeno hasta el catalizador y entonces las velocidades de reacciones. Como consecuencia de esto, con el mismo rendimiento que un proceso clásico, se necesita un reactor más pequeño, dando un proceso mucho más económico.

En conclusión, los beneficios de emplear una tecnología supercrítica en un proceso de hidrogenación de aceite son numerosos e importantes y sobretodo cumplen los requisitos actuales para la industria de la alimentación (proceso sano, ecológico y menos costoso).

#### AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer los organismos FEDER y CICYT por sus ayudas financieras y el Pr. F. Recasens por su amable colaboración.

#### BIBLIOGRAFÍA

1. Achema showcases future of the CPI , Chemical Engineering, June 2000, pp 53-56.
2. Barrera-Arellano, D. y Block, J.M. (1993). Ácidos grasos *trans* en aceites hidrogenados: implicaciones técnicas y nutricionales. *Grasas y Aceites*, **44**, (4-5), 286-293.
3. Chematur, Order for supercritical fluid hydrogenation plant, [www.chematur.se](http://www.chematur.se)
4. Clemente, G., Benedito, J. , Cárcel, J.A. y Berna, A. (1999). Formación de ácidos grasos *trans* en la hidrogenación de aceites vegetales : I consideraciones cinéticas y nutricionales. *Alimentación, Equipos y Tecnología*, **5**, 81-88.
5. Coenen, J.W.E. (1985). Hydrogenation of edible oils and fats. *Dev. Food Sci.* **11**, 369-391.
6. Coenen, J.W.E. (1986). Catalytic hydrogenation of fatty oils. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **25**, 43-52.
7. Gonzalez, C., Gutierrez-Ortiz, J.L. y Gonzalez-Velasco, J.R. (1997). Hidrogenación catalítica de aceites vegetales. *Alimentación, Equipos y Tecnología*, **5**, 55-59.
8. Grau, R.J., Cassano, A.E. y Baltanás, M.A. (1988). Catalysts and network modeling in vegetable oil hydrogenation processes. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **30**, (1), 1-48.
9. Härröd, M., Macher, M.J., Högberg, J. and Moller, P. (7/10 september 1997). Hydrogenation of lipids at supercritical conditions, *Fourth Italian conference on supercritical fluids and their application*. Capri, Italy, 319-326.
10. Hastert, R.C. (1998) Hydrogenation: quo vadis? *SCI lecture papers series*, ISSN 1353-114X, 1-14.
11. Hitzler, M.G. and Poliakov, M. (1997). Continuous hydrogenation of organic compounds in supercritical fluids, *Chem. Commun.* 1667-1668.
12. Hydrogenation of vegetable oils occurs fast in supercritical propane. *Chemical Engineering*, juillet 1997, p 25.
13. Jessop, P.G. and Leitner, W. (1999). Chemical synthesis using supercritical fluids, Wiley-VCH, Weinheim.
14. Macher, M.B. and Härröd, M. Partial hydrogenation of edible oils without formation of *trans* fatty acids, [www.sik.se/cth/sfr/trans/start.html](http://www.sik.se/cth/sfr/trans/start.html).
15. Naglic, M. and Smidovnik, A. (1997). Use of capillary gas chromatography for determining the hydrogenation of edible oils. *Journal of Chromatography, A*, **767**, 335-339.
16. Naglic, M., Smidovnik, A. and Koloini, T. (1998). Kinetics of catalytic transfer hydrogenation of some vegetable oils, *JAOCS*, **75**, 5, 629-633.
17. Nowak-Polomska, G., Drozdowski, B. and Datta, I. (1994). Selective hydrogenation of *oo*-rapeseed oil with Cu/Cr catalyst. Part. 3. The effect of phospholipids, sulphur compounds and chlorophyll pigments on hydrogenation. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, **3/44**, (3), 89-100.
18. Perrut, M. (mai/juin 1999) Le fractionnement des corps gras par fluide supercritique. *OCL*, **6**, 3, 208-211.
19. Serres, M. and Farouki, N. (1997). Le trésor, dictionnaire des sciences, Flammarion, Paris.
20. Swan, T. Supercritical fluids hold promise of faster cleaner hydrogenation, [www.thomas-swan.co.uk](http://www.thomas-swan.co.uk)
21. The Merck Index (1989) Eleventh edition, Merck and Co, Inc., USA.
22. Ucciani, E. (1988). Valorization of fats and oils by hydrogenation and related reactions, *Stud. Ing. Sci. Catal.* **41**, 33-44.
23. M. Härröd, M-B Macher and Van den Hark, S., P. Moller (April 2000) Hydrogenation at supercritical single-phase conditions, summary of abstracts, 5<sup>th</sup> International Symposium on Supercritical Fluids, Atlanta.
24. Van den Hark, S., Härröd, M., Hydrogenation of fatty acid methyl esters to fatty alcohols at supercritical conditions, [www.sik.se/cth/sfr/foh/start.html](http://www.sik.se/cth/sfr/foh/start.html).

Recibido: Febrero 2001  
Aceptado: Julio 2001