

LA HIDROGENACION SELECTIVA DE ACEITES NATURALES A TRAVES DE CATALIZADORES HETEROGENEOS

RESUMEN

En este artículo se presenta una revisión bibliográfica sobre los procesos y los catalizadores heterogéneos que permiten hidrogenar selectivamente el grupo carbonilo de sustratos insaturados presentes en aceites vegetales tales como ácidos y ésteres grasos con el fin de sintetizar productos de la química fina. Se discuten además algunos resultados importantes relacionados con los mecanismos que se han propuesto recientemente para la reacción de hidrogenación selectiva, así como algunas pautas para trabajos futuros.

PALABRAS CLAVES: Hidrogenación selectiva, Catalizadores heterogéneos, aceites naturales.

ABSTRACT

This article is a review about the heterogeneous processes and catalysts for selective hydrogenation of carbonyl groups of unsaturated substrates such as fatty acids and esters for the synthesis of fine chemicals. Some important facts related to mechanisms recently proposed for the selective hydrogenation reaction are discussed and new directions of research for future works are suggested.

KEYWORDS: Selective hydrogenation, Heterogeneous catalysts, natural oils.

LUIS A. RIOS

Ingeniero Químico, PhD
Profesor Dpto Ing. Química
Universidad de Antioquia
larios@udea.edu.co

GLORIA M. RESTREPO

Ingeniera Química, PhD
Profesora Dpto Ing. Química
Universidad de Antioquia
gloma@udea.edu.co

SERGIO H. VALENCIA

Ingeniero Químico, Especialista
Estudiante de doctorado
Universidad de Antioquia
hvalen@epm.net.co

ALEXANDER FRANCO C.

Ingeniero químico, MSc
Estudiante de doctorado
Universidad de Antioquia
afranco@udea.edu.co

DAVID A. ECHEVERRI. Z

Ingeniero químico
Estudiante de maestría
Universidad de Antioquia
edaez212@udea.edu.co

**Grupo Procesos Físicoquímicos
Aplicados**

1. INTRODUCCIÓN

La química de los aceites naturales da lugar a una amplia gama de aplicaciones industriales tan importantes como tensoactivos, lubricantes, fragancias, polímeros solo por mencionar algunos ejemplos; dichas aplicaciones se denominan oleoquímicas, con alto valor agregado en contraste con los usos tradicionales en alimentación [1-8].

Una de las transformaciones más importantes a las que se someten los aceites naturales consiste en la hidrogenación, normalmente con metales como níquel, cobre, platino o paladio, donde los enlaces olefinicos son saturados con el fin de modificar las propiedades fisicoquímicas del sustrato [9-10]. De dichos metales, el níquel es de los más utilizados por su bajo costo pero se considera que es tóxico además de no selectivo para evitar reacciones de isomerización que producen aceites que contienen dobles enlaces con configuración trans, en entredicho por los riesgos a la salud.

El paladio por otro lado, es selectivo en conservar la configuración de dobles enlaces no obstante su alto costo [11-14]. Por otra parte, las grasas y aceites insaturados se pueden hidrogenar de manera selectiva dejando intactos los enlaces olefinicos. De esta manera se pueden sintetizar productos especiales con mayor valor agregado, más funcionales y con propiedades únicas de solubilidad como son los alcoholes insaturados, especialmente útiles como base de tensoactivos y productos farmacéuticos [15-18]. Estos solo pueden ser sintetizados a partir de aceites naturales como los de palma, girasol, colza o cebos de bovino los cuales tienen una composición importante de ácidos grasos insaturados como el oleico [19-20].

La reducción selectiva del grupo carbonilo de moléculas como aldehídos, ésteres o ácidos grasos constituyentes de los aceites se logra por medio del uso de hidrógeno molecular en presencia de catalizadores sólidos o a través de agentes reductores como hidruros metálicos o metales

como el sodio. La primera alternativa corresponde a la catálisis en fase heterogénea mientras que la segunda a la catálisis en fase homogénea. La catálisis en fase homogénea permite obtener efectivamente productos bajo condiciones energéticas generalmente suaves a un bajo costo pero con el inconveniente de la generación de subproductos solubles, por lo que es altamente contaminante, además que se requieren etapas adicionales de purificación del producto [21]. Por su parte la catálisis heterogénea supone trabajar a condiciones de reacción más drásticas que compensen la actividad menor del catalizador; asimismo el costo de este es generalmente alto sin embargo lo que motiva su aplicación actualmente de manera extensiva es su bajo impacto ambiental dada la recuperación y reutilización del sólido [22-24].

El reto de los procesos de hidrogenación selectiva en las dos últimas décadas ha sido la búsqueda de sistemas catalíticos que permitan operar bajo condiciones energéticas bajas pero que al mismo tiempo presenten una actividad significativa. La información al respecto, sin embargo, se encuentra dispersa en patentes y revistas. En esta revisión bibliográfica se trata de poner en orden dicha información y de analizar el estado del arte de dichas investigaciones, asimismo establecer algunas directrices y sugerencias para trabajos futuros.

2. PROCESOS INDUSTRIALES DE HIDROGENACIÓN

Los aceites y grasas animales y vegetales están constituidos de manera heterogénea por triglicéridos y ácidos grasos libres en su mayor proporción y por otras sustancias minoritarias como fosfátidos, esteroides o carotenos [25] las cuales son eliminadas en procesos preliminares de purificación, por lo cual, técnicamente se puede hablar de la hidrogenación de ácidos grasos o triglicéridos presentes en el aceite más que de todo el conglomerado.

Aparte del conocido proceso de endurecimiento (*hardening*) de grasas, se destaca la reducción del grupo carbonilo para producir alcoholes grasos. Tal vez los procesos más conocidos de este tipo sean la hidrogenación de derivados metil ésteres y el proceso *Lurgi* para ácidos grasos; la hidrogenación directa de los triglicéridos no se utiliza a escala comercial debido a las drásticas condiciones de presión y temperatura [26-27].

La ruta de los metil ésteres involucra reactores de lecho fijo a temperaturas entre 250-280°C y presiones de 20-25 MPa. Este método es el más utilizado para producir alcoholes grasos por las condiciones de reacción "más suaves" en comparación con los otros métodos, aunque se requieren etapas adicionales de separación de metanol (figura 1) [19]. El proceso *Lurgi* por su parte se utiliza para hidrogenar ácidos grasos pero no de manera directa pues esto tendría ciertos requerimientos especiales en cuanto a equipos y al tipo de catalizador debido al medio ácido corrosivo, por lo cual los ácidos grasos se transforman en

una cera por medio de la reacción con parte del alcohol graso producido, que se recircula. Este proceso se lleva a cabo en fase líquida en un reactor de lecho fluidizado a una presión de alrededor de 30 MPa y temperaturas entre 260-300°C (Figura 2) [28-29].

La difusión del hidrógeno de la fase gaseosa hasta la fase sólida del catalizador presenta limitaciones, razón por la cual el proceso se debe llevar a cabo a alta temperatura y presión. Una forma de disminuir dichas restricciones radica en el uso de solventes supercríticos como dióxido de carbono y propano los cuales se adicionan al sistema reaccionante con el fin de incrementar la solubilidad del hidrógeno por la fase orgánica. En particular este tipo de solventes se ha utilizado con éxito en la producción de alcoholes saturados a partir de metil ésteres de aceites como colza o girasol obteniéndose velocidades de reacción altas [30-33].

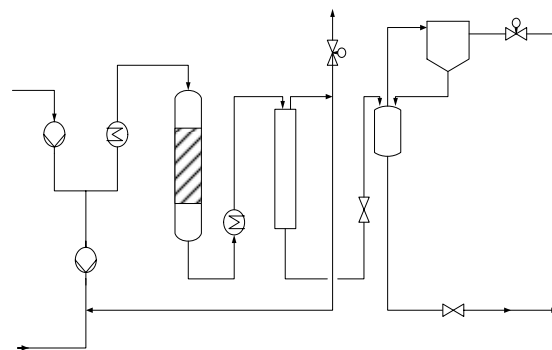


Figura 1. Proceso de hidrogenación a alta presión de metil ésteres

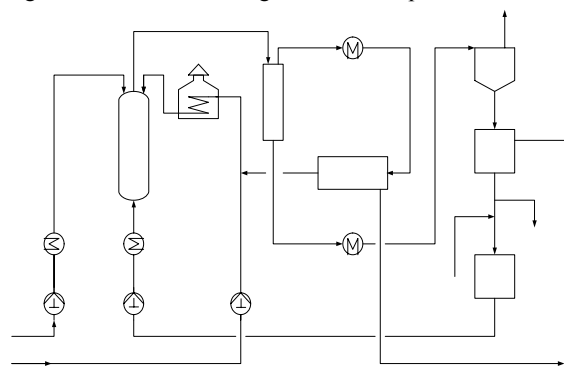


Figura 2. Proceso *Lurgi* para hidrogenación a alta presión de ácidos grasos

3. LA SELECTIVIDAD

De los tipos de hidrogenación selectiva que existen, la más común se refiere a la obtención de un producto proveniente de un mismo sustrato en preferencia a otro, obtenibles ambos por reacciones paralelas; también es posible tener reacciones en serie de un sustrato y aquí la selectividad consiste en detener la hidrogenación en una etapa determinada. Las reacciones de hidrogenación más importantes son combinaciones de estos dos tipos. Sin

embargo se puede hacer una clasificación adicional dentro de estas [34].

La *quimioselectividad* implica la reacción de un grupo funcional en preferencia a otro diferente en una misma molécula; por ejemplo termodinámicamente es más favorable la hidrogenación de un enlace olefínico que de un grupo carbonilo. La *regioselectividad* por su parte se refiere a la reacción de un grupo, de varios similares en una molécula, lo cual se controla por medio de efectos estéricos como en la saturación de un enlace doble en un dieno no conjugado. La *diastereoselectividad* involucra un centro quiral que dirige la hidrogenación de un grupo pro-quiral, mientras las reacciones *estereoselectivas* predominan un producto esteroisómero de varios posibles; y la *enantioselectividad* cuando se obtiene un producto enantiomérico a través del uso de un catalizador quiral [34].

La facilidad de reducción de grupos carbonilo disminuye en el orden [35]:

Aldehído > Cetona > Ester > Acido carboxílico

Lo que explica las condiciones drásticas a las que deben someterse los ésteres y ácidos grasos para producir los respectivos alcoholes. Pero la dificultad adicional radica en la hidrogenación preferencial del grupo carbonilo cuando existe un enlace olefínico dentro de la misma molécula sabiendo de antemano que este último reacciona más fácilmente; el factor clave se encuentra en el catalizador. Este debe cumplir con la función de activar el hidrógeno molecular en forma disociativa para efectuar la reacción de adición a los dobles enlaces, y por otra parte debe "orientar" la adición hacia el lugar correcto. El control de la quimio-selectividad de este tipo de catalizadores es difícil dado que se conoce experimentalmente que depende de variables como la composición, el método de preparación, tipo de soportes, tamaño de partícula, condiciones de activación, entre otras que pueden estar relacionadas, por lo que se complica el diseño del catalizador [36].

4. EL CATALIZADOR

Realmente se han encontrado pocos sistemas que logren llevar a cabo la hidrogenación selectiva de ácidos o ésteres grasos de manera eficiente, aunque con problemas, bien sea de actividad lo que implica altas condiciones de reacción, o ambientalmente perjudiciales, o no muy estables.

4.1 Tipos de Catalizadores

4.1.1 Cromita de zinc

El uso de catalizadores heterogéneos para sintetizar alcoholes grasos insaturados partir de ésteres grasos fue reportado inicialmente por Adkins en los años treinta empleando óxido de cromo y zinc [37-38]. Este catalizador demostró ser selectivo pero poco activo hacia la reducción de ésteres como etil oleato a alcohol oleílico a una presión

de 30 MPa y una temperatura de 300°C, obteniéndose máximo 68 % de alcohol insaturado en el producto en un mínimo de 5 horas de reacción.

En estudios posteriores con estos catalizadores se ha determinado que la concentración de catalizador se debe fijar en 12% y la hidrogenación se debe realizar a una temperatura mayor de 300°C con una presión mínima de 30 MPa para obtener velocidades de reacción prácticas, presentándose por ende la formación de hidrocarburos como subproductos [39]. El uso de trazas de aluminio mejoró el desempeño de este catalizador, aumentando su selectividad al alcohol insaturado. Aún hasta hace algunos años se han realizado algunos trabajos, utilizando sistemas catalíticos de óxido de cromo/óxido de zinc dopados con metales como bario, zirconio o aluminio, para sintetizar alcoholes insaturados [40-41].

Si bien la cromita de zinc ha sido el catalizador más ampliamente usado en la producción industrial de alcoholes insaturados, se está propendiendo su reemplazo por catalizadores libres de cromo principalmente por su difícil manejo además de la alta toxicidad de los residuos en el medio ambiente. También se pretende realizar el proceso a condiciones de reacción menos drásticas. Una de las alternativas que se han evaluado incluye el uso de mezclas de óxidos como los de zinc y aluminio u óxido de cadmio y alúmina [42-44], que aunque son menos tóxicos que los catalizadores de cromo, presentan sin embargo baja actividad.

4.1.2. Metales del Grupo VIII soportados

Una de las alternativas más promisorias con las que actualmente se experimenta consiste en metales activos del grupo VIII promovidos con metales como estaño, germanio, renio, galio y soportados sobre óxidos como alúmina, sílica y titanía. Estos sistemas permiten llevar a cabo la reacción de hidrogenación a presiones relativamente bajas comparadas con los catalizadores mencionados anteriormente, es decir, presentan mayor actividad, aunque los costos de estos metales son más altos. Dentro de los trabajos reportados abundan los realizados con aldehídos livianos α,β insaturados como cinamaldehído, crotonaldehído o citral, aunque también se han estudiado en menor grado ésteres como el metil oleato y ácidos grasos como el oleico [45-49].

De las investigaciones más importantes que han marcado el rumbo de las subsiguientes, han sido las realizadas respectivamente con ésteres y ácidos grasos insaturados por parte de los grupos de Narasimhan y de Mizukami a finales de los ochenta [50-53]. Su importancia radica en la utilización exitosa de los metales rutenio y estaño mezclados para hidrogenar selectivamente el grupo carbonilo a presiones relativamente bajas en comparación con los sistemas anteriores (alrededor de 50 MPa). A partir de estos trabajos los catalizadores empleados para los sustratos mencionados han sido similares (rutenio-estaño,

cobalto-estaño) sin embargo se ha experimentado con diversos soportes como óxidos metálicos y se han hecho estudios adicionales de caracterización con el fin de profundizar en el mecanismo de la reacción.

El uso de soportes de óxidos reducibles como titanio, WO_3 , MoO_3 , entre otros puede mejorar el desempeño de catalizadores metálicos para la hidrogenación selectiva del grupo carbonilo, según lo reportado por varios autores [54-55]. Dicho efecto promotor se ha atribuido a interacciones fuertes metal soporte (efecto SMSI), término introducido originalmente por Tauster [56]. El efecto SMSI se obtiene por la reducción de dichos soportes a temperaturas relativamente altas, permitiendo su migración sobre la superficie del catalizador, facilitando así su interacción con el metal soportado, lo que conforma sitios activos especiales para hidrogenación selectiva [57]. En un trabajo realizado por Mendes et al [54] se llevó a cabo la hidrogenación selectiva del ácido oleico a alcohol oleílico usando catalizadores de rutenio-estaño soportados en titanía y alúmina, preparados por impregnación y por el método sol-gel respectivamente a $250^\circ C$ y 5 MPa, obteniendo mejores resultados en cuanto a selectividad y conversión con el catalizador soportado en titanía; lo cual se atribuyó al efecto SMSI inducido en la titanía. Además se reportó que con la titanía se presentaba menos proporción de isómeros cis-trans que con la alúmina.

4.2 Recientes avances en la elucidación de Mecanismos

El uso de ciertas técnicas modernas de caracterización de superficies como la Espectroscopia Foto-electrónica de Rayos X (XPS) o Temperatura Programada de reducción (TPR) entre otras, han permitido establecer la influencia de la composición superficial de catalizadores soportados sobre sus propiedades catalíticas.

Se ha determinado que sobre la superficie de los catalizadores bimetalicos antes estudiados se forman sitios activos en los cuales el metal más activo para la hidrogenación (rutenio o cobalto) permanece en estado de oxidación cero, mientras que los promotores se encuentran en estado oxidado, o sea como cationes; el catalizador debe tener una distribución adecuada de dichas especies superficiales que permita su interacción efectiva. Se ha propuesto que los cationes polarizan el grupo carbonilo del sustrato permitiendo que el metal activo adicione el ión hidruro previamente activado (Figura 3) [58].

También se ha demostrado que la formación de ésteres pesados derivados de la transesterificación entre metil ésteres y alcoholes producidos debe ser tomada en cuenta en el proceso de hidrogenación de metil ésteres insaturados como el metil oleato (Figura 4), pues dichos ésteres pueden cubrir los sitios activos del catalizador, impidiendo el acceso del hidrógeno; así que se considera que la hidrogenación de estos hacia el alcohol puede ser la etapa controlante de velocidad. Otra reacción lateral que se presenta es la saturación del enlace olefínico,

principalmente para una relación menor a la óptima de promotor/metal, por lo que se demuestra la baja selectividad del metal, bien sea rutenio o cobalto hacia la hidrogenación del grupo carbonilo [58-61]

Cabe resaltar que las investigaciones mencionadas anteriormente con catalizadores metálicos se han realizado a escala de laboratorio y no se reportan estudios de reutilización del catalizador, lo cual es básico para la aplicación industrial, además de la selectividad y la conversión. Por otra parte, en un estudio reciente realizado con la hidrogenación del ácido 1,4 ciclohexanodicarboxílico con un catalizador de Ru-Sn se reportó la lixivación del estaño en la mezcla de reacción, sin embargo la adición de platino la redujo totalmente [62].

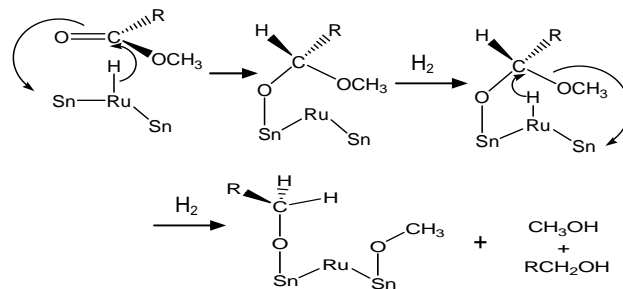


Figura 3. Mecanismo de hidrogenación de metil oleato

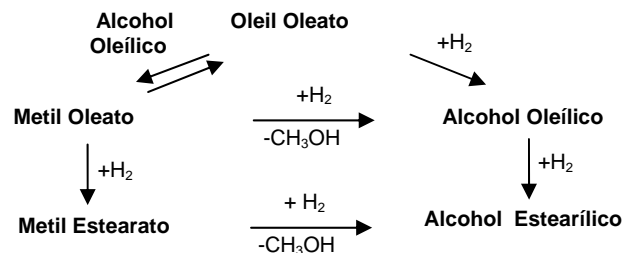


Figura 4. Trayectorias de reacción para la hidrogenación selectiva de metil oleato

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En primer lugar el tema de las reacciones de hidrogenación selectiva de aceites en fase heterogénea requiere de mayor investigación con el fin de establecer el efecto individual de las variables que afectan el desempeño para una determinada reacción de forma que sea posible aumentar la efectividad del proceso. Las tendencias actuales de los procesos son claramente más ecológicas y con menos gasto de energía por lo cual son claves los catalizadores metálicos altamente selectivos y ambientalmente amigables como los mencionados anteriormente, sumado a procesos eficientes como los llevados a cabo bajo condiciones supercríticas. Particularmente en estos dos frentes puede estar la estrategia para la búsqueda de mejores alternativas de síntesis de químicos finos.

De los estudios claves que se deben emprender con los nuevos catalizadores uno tiene que ver con su reutilización

y estabilidad frente al envenenamiento ya que de esto depende su utilización industrial. También se requiere analizar más profundamente el efecto promotor de óxidos reducibles en la selectividad de los mismos.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] HILL, K. "Fats and oils as oleochemicals raw materials". En *Pure Appl. Chem.*, Vol.72, 2000. pp 1255-1264.
- [2] BASIRON, Y. and AHMAD, S., "Palm oil, coconut oil and palm kernel oil: issues and future prospects". En *Malaysian Oil Science and Technology*, Vol. 12, 2003. pp 13-21.
- [3] SHAHIDI, Fereidoon. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, Sexta edición, 3616 paginas, John Wiley & Sons. USA, 2005.
- [4] Centro de Investigaciones en Palma de Aceite (Cenipalma). *Oleoquímica en el mundo. Disponible en: <http://www.cenipalma.org/oleoq.htm>*. 2005.
- [5] EDSER, C. "Oleochemicals: growing pains". En *Focus on surfactants* Vol 12, 2005, p 1.
- [6] Federación Nacional de Cultivadores de Palma (Fedepalma). 2006. Situación del mercado. *Disponible en: <http://www.fedepalma.org/coyuntura.htm>*
- [7] JAIMES, D; Romero, C.A; Narváez, P.C.. "Prospectiva de la producción de oleoquímicos derivados del aceite de palma y palmiste en Colombia". En *Revista Ingeniería e Investigación*. Vol 52, 2003. pp 63-74.
- [8] JAIMES, D; Romero, C.A; Narváez, P.C. "Principales tecnologías para la elaboración de oleoquímicos a partir de los aceites de palma y palmiste". En *Palmas*, Vol. 25, 2004. pp 47-64.
- [9] LARRSON, R. "Hydrogenation theory: some aspects". En *JAOCS*, vol 60, N° 2; 1983. pp 227A-233A.
- [10] BECKMAN, H.J. "Hydrogenation practice". En *JAOCS*, Vol 60, No 2; 1983. pp 234A-242A.
- [11] GABROVSKA ,M., Krstic, J.,Edreva-Kardjieva,R., Stankovic, M. Jovanovic, D. "The influence of the support on the properties of nickel catalysts for edible oil hydrogenation". En *Applied Catalysis A: General*, Vol 299, 2006. pp 73-83.
- [12] PÉREZ , A; Zieverink, M; Kapteijn, F, Moulijn, J.A. "Selective hydrogenation of fatty acid methyl esters on palladium catalysts supported on carbon-coated monoliths". En *Carbon*, Vol. 44, 2006. pp. 158-193.
- [13] SAVCHENKO, V., Makaryan, I. A. "Palladium Catalyst for the production of pure Margarina". En *Platinum Metals Review*. Vol 43, 1999. pp 74-82.
- [14] RASE, HF. *Handbook of Commercial Catalysts: Heterogeneous Catalysts*, Primera Edición, 520 páginas, *CRC Press*. Londres, 2000.
- [15] EGAN, R., Earl, G.W., Ackerman, J., "Properties and uses of some unsaturated fatty alcohols and their derivatives". En *JAOCS*, Vol.61, 1984. pp.324-329
- [16] MONICK, J.A., "Fatty Alcohols". En *JAOCS*, Vol.56, 1979. pp.853-860 A.
- [17] SANTACESARIA, E., Ambrosio, M., Sorrentino, A., Tesser, R., Di Serio, M. "Double bond oxidative cleavage of monoenic fatty chains". En *Catalysis Today*, Vol 79-80, 2003. pp. 59-65.
- [18] ONG, A; Cheah; KY; Choo, YM.. "Oleochemicals from palm oil and palm kernel oil. En *Elaeis*, 1989,Vol 1, pp.31-51.
- [19] KREUTZER, U., "Manufacture of fatty alcohols based on natural fats and oils". En *JAOCS*, Vol.61, 1984. pp. 343-348.
- [20] BUCHOLD, H., "Natural fats and oils route to fatty alcohols". En *Chemical engineering*, Vol. 21, 1983. pp.42-43.
- [21] HOELDERICH, W. F. "Environmentally benign manufacturing of fine and intermediate chemicals". En *Catalysis Today*, Vol 62, 2000. pp. 115-130
- [22] BLASER, H. "Heterogeneous catalysis for fine chemicals production". En *Cataysis. Today*, Vol. 60. 2000. pp.161-165.
- [23] SHELDON, R. A. "Selective catalytic synthesis of fine chemicals: opportunities and trends". En *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 107, 1996. pp. 75-83.
- [24] SOMORJAI, G.A; Rioux, R.M. "High technology catalysts towards 100% selectivity". *Fabrication, Characterization and reaction studies*. En *Catalysis today*, Vol. 100, 2005. pp. 201-215.
- [25] O' BRIEN, R.D. *Fats & Oils: Formulating and processing for applications*, Segunda Edición, 616 paginas, CRC Press, USA, 2004.
- [26] ERTL, G., Knozinger, H., Weitkamp, J. *Handbook of heterogeneous catalysis*. 2801 paginas, VCH, Alemania, 1997.
- [27] *Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry*, Electronic release. Wyley-VCH. Alemania, 2002.
- [28] VOESTE, T., Buchold, H. *Production of fatty alcohols from fatty acids*. En *JAOCS*, Vol.61, 1984. pp. 350-352.
- [29] LURGI LIFE SCIENCE *Fatty Alcohol technology*. Available:www.lurgi.de/english/nbsp/main/informatio_n_material/fatty_alcohol.pdf. 2005.
- [30] BAIKER, A., "Supercritical fluids in heterogeneous catalysis". En *Chemical Reviews*, Vol. 99, 1999. pp.453-473.
- [31] VAN DEN HARK, S. and HARRÖD, M., "Hydrogenation of oleochemicals at supercritical single-phase conditions: influence of hydrogen and substrate concentrations on the process". En *Appl. Catal. A : General*, Vol.210, 2001. pp.207-215.
- [32] BRIGNOLE, E.A., Pereda, S. and Bottini, S.B., "Supercritical fluids and phase behavior in heterogeneous gas-liquid catalytic reactions". En *Appl. Catal. A: General*, Vol.281, 2005. pp.129-137.
- [33] ROVETTO,L., Bottini, S., Brignole, E.A.,Peters, C.J. "Supercritical hydrogenolysis of fatty acid methyl esters: Phaseequilibrium measurements on selected binary and ternary systems". En *J. of Supercritical Fluids*, Vol.35, 2005. pp. 182-196.

- [34] AUGUSTINE, R. "Selective heterogeneously catalyzed hydrogenations" En *Catalysis Today*, Vol 37, 1997. pp. 419-440.
- [35] SMITH, M., March, J. *March's Advanced Organic Chemistry*, Quinta Edición, 2099 páginas, John Wiley, USA, 2001.
- [36] PONEC, V. "On the role of promoters in hydrogenation on metals; α,β -unsaturated aldehydes and ketones". En *Appl. Catal. A: General*, Vol.149, 1997.p.27-48.
- [37] ADKINS, H. and SAUER, J., "The Selective hydrogenation of unsaturated esters to unsaturated alcohols". En *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 59, 1937. pp.1-3.
- [38] ADKINS, H. and BURGOYNE, E., "The copper chromium oxide catalyst for hydrogenation". En *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 72. No. 1, 1950. pp. 2626-2629.
- [39] BOERMA, H. Preparation of copper and zinc chromium oxide catalysts for the reduction of fatty acid esters to alcohols, En: *Preparation of catalysts* (Eds. B. Delmon, P.A. Jacobs y G. Poncelet), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol I, Elsevier Scientific Publishing Company, 105-115, 1976.
- [40] DEMMERING, G.; Heck, Stephan, and Kubersky, H.P. 1995. Process for the production of unsaturated fatty alcohols. Patente número: US5399792 A. Fecha de publicación: 21-3-1995. Aplicante: Henkel
- [41] WIECZOREK, F.; Konetzke, G. and Seifert, E. 2001. Process for producing unsaturated fatty alcohols from lauric oils. Patente número: US6187974. Fecha de publicación: 13-2-2001. Aplicante: DHW Deutsche Hydrierwerke GmbH.
- [42] RITTMEISTER, W.; Rutzen, H. and Holthausen, D. 1973. Process for the preparation of unsaturated fatty alcohols. Patente número: US3729520. Fecha de publicación: 24-4-1973. Aplicante: Henkel.
- [43] DEMMERING, G., et al. 2004. Oxidic aluminium/zinc catalysts and a process of producing unsaturated fatty alcohols. Patente número: US6683225. Fecha de publicación: 27-06-2004. Aplicante: Henkel.
- [44] GUSTAFSON, B, et al. 1989. Low pressure catalytic hydrogenation of carbonyl-containing compounds. Patente número: US 4837367. Fecha de publicación 6-06-1989. Aplicante: Eastman Kodak.
- [45] MENDES, M.J. et al., "Hydrogenation of citral over ruthenium-tin catalysts". En *Appl. Catal. A: General*, Vol.241, 2003. pp.155-165.
- [46] NARAYANAN, S., "Selective hydrogenation of unsaturated aldehydes and ketones". En *Bull. Catal. Soc. India*, Vol.2, 2003, pp.107-121
- [47] SINGH, U., Vannice, M. "Kinetics of liquid phase hydrogenation reactions over supported metal catalysts - a review". En *Appl. Catal. A: General*, Vol 213, 2001, pp 1-24.
- [48] MAKI, P., Hájek, J., Salmi, T., Murzin, D. "Chemoselective hydrogenation of carbonyl compounds over heterogeneous catalysts". En *Appl. Catal A: General*, Vol 292, 2005. pp 1-49.
- [49] ZHIQING, Z., Zihong, L., Bin, L., Shizhuo, G. "Characterization of bimetallic Ru-Sn supported catalysts and hydrogenation of CHDA". En *Appl. Catal. A: General*, Vol 302, 2006. pp 208-214.
- [50] NARASIMHAN, C.S., Deshpande, V.M. and Ramnarayan, K. "Studies on ruthenium-tin boride catalysts II. Hydrogenation of fatty acid esters to fatty alcohols". En *J. Catal.*, Vol.121, 1990. pp.174-182.
- [51] NARASIMHAN, C.S., Deshpande, V.M., Ramnarayan, K., "Mixed ruthenium-tin boride catalysts for selective hydrogenation of fatty acid esters to fatty alcohols". En *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol.28, 1989, pp.1110-1112.
- [52] MIZUKAMI, F. et al., "Selective hydrogenation of oleic acid to 9-octadecen-1-ol: Catalysts preparation and optimum reaction conditions". En *JAOCS*, Vol.69, 1992. pp.410-416.
- [53] MIZUKAMI, F. et al., "Hydrogenation of 9-octadecenoic acid by Ru-Sn-Al₂O₃ catalysts: effects of catalyst preparation method". En *JAOCS*, Vol.71,1994, pp.501-506
- [54] MENDES, M.J., Santos, O.A., Jordao, E. and Silva, A.M., "Hydrogenation of oleic acid over ruthenium catalysts". En *Appl. Catal. A: General*, Vol.217, 2001. pp.253-262.
- [55] HOANG-VAN, C. and ZEGAOU, O. "Studies of high surface area Pt/MoO₃ and Pt/WO₃ catalysts for selective hydrogenation reactions II. Reactions of acrolein and allyl alcohol". En *Appl. Catal. A: General* Vol.164, 1997. pp.91-103.
- [56] TAUSTER, S.J., "Strong metal-support interactions". En *Acc. Chem. Res.*, Vol.20, 1987. pp.389-394.
- [57] STAKHEEV, A. Kustov, L. "Effects of the support on the morphology and electronic properties of supported metal clusters: modern concepts and progress in 1990s". En *Appl. Catal. A: General*, Vol 188, 1999, pp 3-35.
- [58] BARRAULT, J., Guimon, C., Autin, F. and Pouilloux, Y. "Hydrogenation of fatty acids over ruthenium-tin catalysts; characterization and identification of active centers". En *J. Catal*, Vol 176, 1998. pp.215-224.
- [59] BARRAULT, J. et al., "Preparation of oleyl alcohol from the hydrogenation of methyl oleate in the presence of cobalt-tin catalysts." En *Appl. Catal A: General*, Vol.169. 1998. pp.65-75.
- [60] POUILLOUX, Y., Autin, F. and Barrault, J. "Selective hydrogenation of methyl oleate into unsaturated alcohols in the presence of cobalt-tin supported over zinc oxide catalysts". En *J. Catal.*, Vol. 204, 2001. pp. 230-2379.
- [61] POUILLOUX, Y., Barrault, J. and Autin, F., "Selective hydrogenation of methyl oleate into unsaturated alcohols. Relationships between catalytic properties and composition of cobalt-tin catalysts". En *Catal. Today*, Vol.63, 2000. pp.87-100.
- [62] HARA, Y. and ENDOU, K. "The drastic effect of platinum on carbon-supported ruthenium-tin catalysts used for hydrogenation reactions of carboxylic acids". En *Appl. Catal A: General*, Vol. 239, 2003. pp.181-195.