

Hidrogenación selectiva de metil ésteres de ácidos grasos para obtención de alcoholes grasos. I. Perspectivas actuales, catalizadores y mecanismos de reacción.

M. R. Sad*, V.A. Mazzieri, C.R. Vera y C.L. Pieck

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, INCAPE (FIQ-UNL-CONICET)
Santiago del Estero 2654 – 3000 Santa Fe – Argentina

(*) msad@fiqus.unl.edu.ar

Recibido: 14/05/2007

Aceptado: 28/08/2007

Resumen:

Se hace una revisión de la producción industrial de alcoholes grasos por hidrogenación selectiva de los ésteres metílicos de los correspondientes ácidos. Además se presenta el estado actual de las tecnologías químicas, los distintos tipos de procesos, catalizadores, y las tendencias actuales en el campo de la investigación acerca del tema. Se resumen los avances acerca de los mecanismos de reacción y las características estructurales y funcionales de nuevos catalizadores estudiados para el mejoramiento y optimización del proceso. Se proponen algunos modelos cinéticos simplificados para el modelado del sistema catalítico. **Palabras claves:** Hidrogenación selectiva, metil ésteres de ácidos grasos, alcohol oleico.

Abstract

A review is presented about the production of fatty alcohols by selective hydrogenation of the corresponding fatty acid methyl esters. The process technology status is also presented with references to chemical process types and catalysts, and the current trends in the research field on this area are discussed. Recent advances in the elucidation of catalytic reaction mechanisms according to the new structural and functional characteristics of prototype catalysts developed to improve this process are commented in brief. Some simplified kinetics models potentially useful for the catalytic reaction modeling are proposed.

Keywords: selective hydrogenation, fatty acid methyl esters, oleic alcohol

Introducción

En los últimos años, los surfactantes basados en alcoholes grasos han ganado espacio en el mercado de detergentes debido a sus excelentes propiedades de lavado y su superior biodegradabilidad respecto a los detergentes convencionales, basados en derivados del petróleo. Actualmente, los alcoholes grasos derivados de materias primas renovables son usados en la producción de surfactantes no iónicos, tales como los sulfatos de alcohol graso, etersulfatos, etoxilatos y alquilpoliglucósidos. Otro de los campos de aplicación de los alcoholes grasos es la industria de los cosméticos: se usan en la formulación de jabones líquidos oleosos, champúes y acondicionadores de pelo, emolientes cutáneos, emulsificadores y densificadores de cremas y lociones. Otros usos menos conocidos son como lubricantes de base acuosa de componentes mecánicos, antiadherentes de encofrados de hormigón, fluidos de perforación petrolera de base acuosa, aditivos de supresión de espuma, tintas para cintas de impresión, etc. Su precio en el mercado actual varía entre 1 y 10 USD / Kg.

Los alcoholes grasos se obtienen mediante la hidrogenación catalítica de los ácidos grasos correspondientes o de sus ésteres. La hidrogenación de ácidos presenta la dificultad técnica de que éstos son corrosivos a alta temperatura. Además, en algunos casos pueden atacar químicamente a los catalizadores utilizados. El uso de ésteres implica etapas adicionales de esterificación y separación. La industria actualmente se concentra en la hidrogenación de metil ésteres (FAMES) o de ésteres de alcohol graso y ácido graso (ésteres cera, FAWC). Debido a que los aceites y grasas que se usan como materia prima son una mezcla de ácidos grasos de distinto largo de cadena, como productos del proceso se obtienen alcoholes de número de carbono también variable. Las fracciones utilizadas para detergentes son C₁₂-C₁₄, y al igual que en el caso de los FAME, hay pocos usos para las fracciones C₈-C₁₀ y C₁₆-C₁₈. En cambio, en el caso de los ácidos grasos hay aplicaciones para todas las fracciones. Esto a veces influye sobre la elección de la tecnología de fabricación.

De las tecnologías de fabricación más comunes, por ejemplo la de hidrogenación de FAME y la de hidrogenación de FAWE, la primera genera como subproductos FAMEs que pueden no encontrar mercado, dependiendo del largo de cadena, mientras que la segunda genera ácidos grasos que no tienen esta limitación. Algunos subproductos del proceso no deseados son los hidrocarburos (alcanos, alquenos y metano), y aldehídos. Con referencia a éstos últimos, y dependiendo de la calidad deseada del alcohol graso final (normalmente se tolera un 1-5 ppm máximo de aldehídos), se debe disponer una etapa adicional de hidrogenación selectiva para eliminar estos compuestos carbonílicos residuales. Otras etapas que normalmente se implementan en la producción en gran escala, son la destilación de fracciones (C_{6-10} , C_{12-14} , C_{16-18}) u otras técnicas de fraccionamiento adecuadas para separación por número de átomos de carbono.

La hidrogenación de metil ésteres de ácido graso para la producción de alcoholes grasos de cadena larga es un proceso de tecnología conocida, la cual ha permanecido prácticamente inalterada en las últimas décadas. Se utilizan tradicionalmente catalizadores a base de Cu y se opera a altas presiones (200-300 atm) y temperaturas (200-250 °C), para obtener un rendimiento y selectividad satisfactorios. Las condiciones enérgicas de proceso hacen que la tecnología se adapte mejor a la producción de grandes volúmenes. De esta forma la economía de escala ayuda a amortizar los elevados costos de las instalaciones. Desafortunadamente, las condiciones enérgicas también perjudican la hidrogenación selectiva de los ácidos grasos multiinsaturados. Es decir, se produce la hidrogenación no deseada de los enlaces insaturados simultáneamente con la del grupo carbonilo. Han existido intentos de reducir tanto la presión como la temperatura del proceso mediante el reemplazo de los catalizadores con Cu por otros basados en metales nobles. Éstos poseen mayor actividad a baja temperatura, pero en su forma pura (es decir, sin modificadores de la función metálica) tienen poca selectividad. La obtención de alcoholes grasos a partir de metil ésteres de ácido graso requiere la hidrogenación selectiva del grupo carbonilo y la hidrogenólisis del enlace C-O del grupo metoxilo. Además, no se debe producir la hidrogenación de dobles enlaces u otras reacciones laterales, como ser las que conducen a la formación de alcanos y aldehídos. La mayoría de las plantas en el mundo trabajan con la tecnología del catalizador con Cu, operándose en fase líquida y utilizando reactores trifásicos. En la década del 90, la Davy Process Technology presentó un nuevo proceso basado en la hidrogenación en fase vapor a 40 atm y a menor temperatura, merced al uso de nuevos catalizadores de mayor actividad. En la última

década el interés de los investigadores se ha volcado hacia la obtención de catalizadores basados en metales del Grupo VIII. Éstos poseen gran capacidad hidrogenante, siendo factible mejorar sus selectividades con el agregado de promotores. De esta forma se lograrían rendimientos comparables al del catalizador de Cu, pero en condiciones suaves y en fase líquida.

Características de los catalizadores utilizados. Líneas de investigación. Perspectivas.

La hidrogenólisis de metil ésteres de ácido graso para producir alcoholes grasos es, tal como se ha dicho, un paso importante en la producción de detergentes de materias primas naturales. Los catalizadores que contienen cobre son adecuados para la hidrogenación de ésteres a alcoholes. Esto se debe a que permiten la hidrogenación selectiva de enlaces C=O y son relativamente inactivos para la hidrogenólisis de enlaces C-C e hidrogenación de enlaces dobles. El Cu en forma másica (puro) es usualmente inactivo, no es resistente a la sinterización y no tiene estabilidad mecánica suficiente para la operación industrial. Por lo tanto, se le agregan promotores para obtener las propiedades fisicoquímicas y texturales necesarias. Uno de los primeros aditivos utilizados ha sido el cromo. Ya en 1931 Adkins describió el uso de un catalizador Cu-Cr para la hidrogenólisis de ésteres¹. Algunos catalizadores similares son todavía utilizados frecuentemente²⁻⁶. El agregado de ZnO a catalizadores de Cu/SiO₂ permite lograr un aumento de la actividad y una menor formación de productos secundarios^{7,8}. Se ha demostrado que catalizadores de formulación Cu/ZnO/SiO₂ pueden competir con los catalizadores industriales de Cu-Cr^{7,9}. Se ha sugerido que las vacancias aniónicas del ZnO aumentan la densidad electrónica del cobre¹⁰ o que se produce el "spillover", activación y almacenamiento de hidrógeno sobre ZnO⁷. Además del Cr y del Zn, otros promotores para catalizadores de Cu utilizados en la hidrogenación selectiva han sido mencionados en patentes y en la literatura abierta. Diversas publicaciones indican que la adición de manganeso a catalizadores de Cu/ZnO/Al₂O₃¹⁰, de Cu-Cr^{11,12} así como la utilización de catalizadores no soportados de Cu con múltiples promotores^{13,14} permiten aumentar la actividad y/o la selectividad para la hidrogenólisis e hidrogenación. El manganeso^{11,12}, el hierro^{7,10}, el níquel, el magnesio^{10,15} y el cobalto¹⁰ han sido ensayados como aditivos de catalizadores de Cu para hidrogenólisis de ésteres. A pesar del efecto positivo sobre la actividad hidrogenante e hidrogenolítica, la formación de subproductos no deseados es igualmente importante. En condiciones industriales, alcanos y ésteres cera son los principales entre dichos subproductos. Los alcanos no

pueden ser separados fácilmente, y por lo tanto son subproductos indeseables. En general, podría decirse que los catalizadores basados en Cu han alcanzado su máxima eficiencia posible. En consecuencia, no se esperan modificaciones en los procesos tradicionales que los usan. Un resumen de los parámetros operativos de las tecnologías actuales para producción de alcoholes grasos se presenta en la Tabla 1.

Los catalizadores a base de Cu tienen una actividad hidrogenante relativamente baja, y esto obliga a utilizar altas temperaturas y presiones en los procesos. Estas condiciones severas favorecen la hidrogenación no selectiva (respecto de los enlaces insaturados en sí), del doble enlace de los ésteres de ácidos grasos poliinsaturados. La hidrogenación selectiva, en la cual el residuo de ácido graso no es saturado completamente, es a veces deseable. Las grasas y aceites naturales muchas veces contienen ésteres de ácidos grasos de insaturación múltiple, tales como los ácidos linoleico y linoléico. Estos compuestos, aún en pequeñas cantidades, desmejoran la estabilidad al envejecimiento del aceite o de los compuestos grasos de ellos obtenidos.

La hidrogenación selectiva puede transformar estos ácidos grasos de insaturación múltiple en monoinsaturados, de mayor estabilidad, sin incrementar la parte saturada de la sustancia. Esto es necesario para evitar el deterioro de parámetros físicos importantes a bajas temperaturas, tales como el punto de escurrimiento. La formación de isómeros configuracionales e isómeros cis/trans de los enlaces dobles remanentes no es deseable, pero a veces es resultante de la hidrogenación selectiva.

Además de una mejora en la selectividad, un punto no menos importante a considerar es el de las posibles mejoras en la actividad a menores presiones o menores relaciones H_2 /aceite. Una desventaja importante de los procesos actuales (Lurgi, Henkel), es la del costo elevado de la compresión del hidrógeno¹⁶. En el proceso Davy el problema que subsiste es el del gran reciclaje y las altas relaciones H_2 /aceite necesarias¹⁷.

Últimamente se ha generado un gran interés en el desarrollo de catalizadores alternativos que sean más activos para la hidrogenación selectiva de ácidos grasos insaturados, con énfasis en la preservación del doble enlace carbono-carbono del ácido/éster original, para producir alcoholes grasos insaturados. En la Figura 1 se muestra un esquema de reacción posible para la hidrogenación del ácido oleico. Este es el ácido más abundante presente en grasas y aceites. Como se ve, las reacciones primarias son: (a) la hidrogenación del enlace C=C para formar ácido esteárico; (b) la isomerización del enlace C=C para formar ácido eláidico insaturado; (c) la hidrogenación del grupo carbonilo para formar el alcohol oleico insaturado. La hidrogenación selectiva del ácido oleico y/o sus ésteres es, por lo tanto, un problema de hidrogenación de grupo carbonilo en presencia de doble enlace C=C. En las últimas décadas la hidrogenación competitiva del grupo carbonilo C=O y los enlaces C=C ha sido el objeto de un gran número de publicaciones científicas¹⁸. La mejora de la selectividad es considerada una tarea difícil, ya que la hidrogenación del enlace C=C sobre catalizadores metálicos es normalmente más rápida que la del enlace C=O. La hidrogenación catalítica selectiva del grupo carbonilo, en la vecindad del enlace doble C=C (aislado o conjugado) es usualmente llevada a cabo sobre metales del grupo VIII (Pt, Rh, Ru, etc.). El desempeño de estos catalizadores en tales reacciones puede ser mejorado grandemente mediante el uso de soportes del tipo de los óxidos reducibles (TiO_2 , WO_3 , MoO_3), o de promotores metálicos (Sn, Ge, Fe)¹⁹⁻²¹. Generalmente, la mejor actividad de los catalizadores de metales de transición soportados sobre óxidos reducibles en la hidrogenación selectiva del enlace C=O es atribuida a la interacción del oxígeno terminal con los cationes expuestos del óxido (por ejemplo, Ti^{3+} en el caso de titanía) o con vacancias de oxígeno. Estos cationes o vacancias de oxígeno serían creados por la difusión superficial (spill-over) del hidrógeno activado por el metal durante la etapa de reducción²². Por otro lado, la mejor desempeño de los catalizadores metálicos promovidos (con Sn, Ge, Fe, etc.) se atribuye a que los cationes superficiales

Tabla 1. Procesos de fabricación de alcoholes grasos.

Proceso	Precursor	Fase oleosa	Catalizador	P [atm]	T [°C]	Ref.
Lurgi	FAME	Líquida	Cr-Cu	250-300	210	15
Lurgi	FAWE	Líquida	Cr-Cu	250-300	---	15
Davy	FAME	Vapor	---	40	220	16
Henkel	FAME	Líquida	Cr-Cu	50-100	200	10,11

carbonilo (en ésteres grasos y metil ésteres) no ha sido estudiada suficientemente. Por otra parte, el modelado cinético se ha realizado fundamentalmente con referencia a sitios metálicos en el caso de la hidrogenación, y acídicos en el caso de la isomerización y transesterificación. Es importante señalar que la influencia de las etapas físicas en la cinética observada ha demostrado ser importante en numerosos casos⁴⁵⁻⁴⁸. Esta situación complica aún más el análisis de los datos recogidos por numerosos investigadores.

Un modelo detallado de las reacciones catalíticas involucradas durante la hidrogenación selectiva de metil ésteres de ácidos grasos (por ejemplo de oleato de metilo) es el que se muestra en la Figura 2. Se han tenido en cuenta los productos obtenidos informados en la bibliografía, pero no se han incluido las reacciones de isomerización cis-trans de los compuestos insaturados. Aún así nos encontramos con 9 reacciones catalíticas (que no ocurren sobre un mismo tipo de sitios) a modelar. Por lo tanto, el número de parámetros (constantes cinéticas y de adsorción) a determinar resulta elevado. Esto reduce la significación (confiabilidad) de los mismos a menos que se disponga de una cantidad considerable de datos, muy por

encima de la existente habitualmente en los distintos trabajos disponibles en la bibliografía abierta.

Una alternativa ciertamente válida es un esquema de reacción algo más simplificado, tal como el presentado por Pouilloux et al.⁴⁹⁻⁵³, en el cual se han retenido los reactivos (hidrógeno: H, oleato de metilo: OM) y los principales productos (alcohol oleílico: AO, alcohol estearílico: AE, estearato de metilo: EM, oleato de oleílo: OO y metanol M). Tal esquema simplificado se muestra en la Figura 3⁵⁴.

En este modelo las reacciones involucradas son:

- Hidrogenación selectiva del grupo carbonilo
 - $OM + 2 H \Rightarrow AO + M$ (1)
 - $EM + 2 H \Rightarrow AE + M$ (2)
 - $OO + 2 H \Rightarrow 2 OM$ (3)
- Hidrogenación del doble enlace
 - $OM + H \Rightarrow EM$ (4)
 - $AO + H \Rightarrow AE$ (5)
- Transesterificación
 - $OM + AO \Leftrightarrow OO + M$ (6)

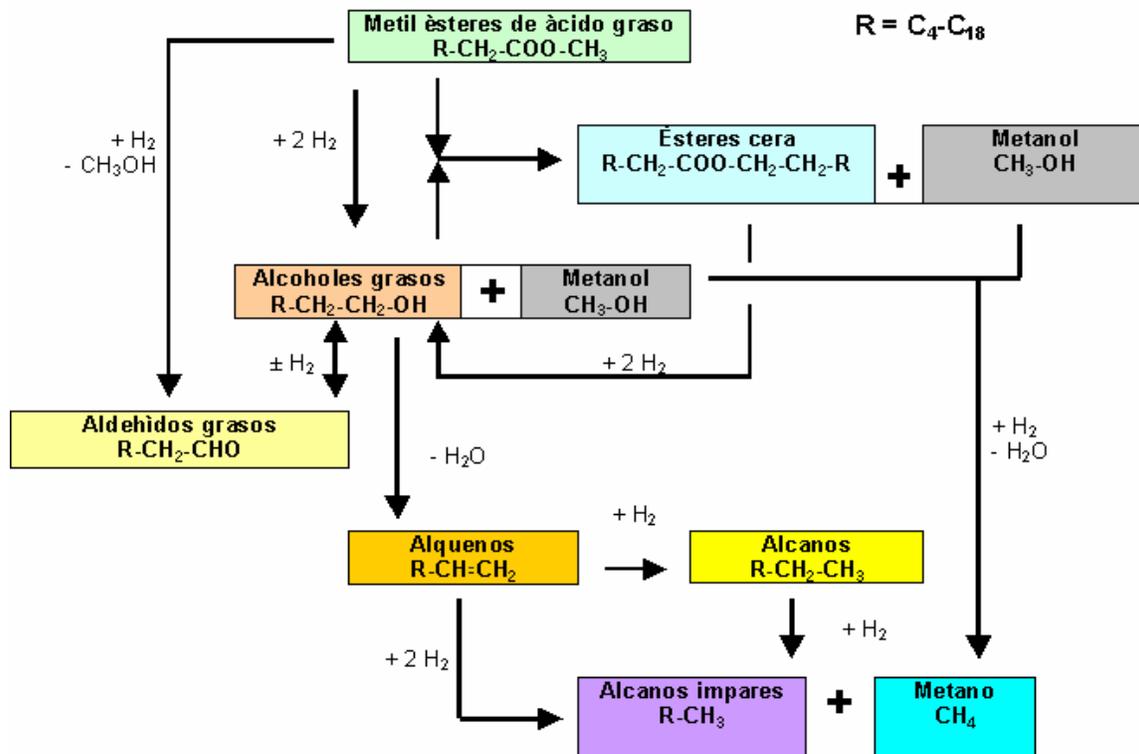


Figura 2. Esquema de reacción para la hidrogenación de oleato de metilo

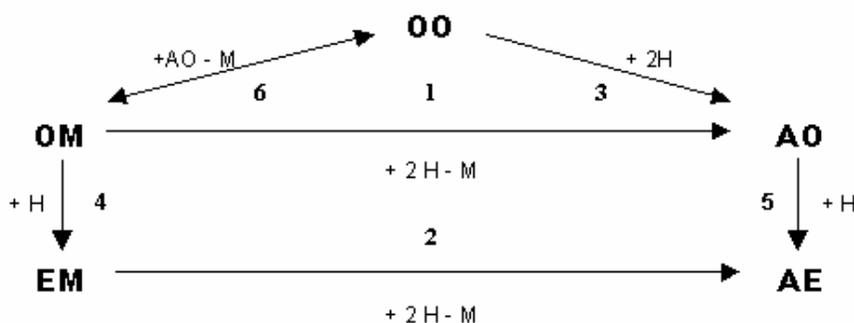


Figura 3. Esquema simplificado para la hidrogenación de oleato de metilo

Las seis reacciones principales que componen este modelo simple pueden considerarse como irreversibles a excepción de la transesterificación. En una primera aproximación se puede asumir que existen tres tipos de sitios catalíticos: los vinculados a la hidrogenación selectiva (hidrogenólisis) del grupo carbonilo, los vinculados a las hidrogenaciones de dobles enlaces C=C, y los correspondientes a la transesterificación. Esta distinción es de importancia si se plantean modelos del tipo Hougen-Watson, en los cuales las velocidades de reacción tienen la forma:

$$r = k_{(T)} \cdot f_{(p_i, p_j, T)} / \varphi_{ads}(P_k, T)$$

Donde $k_{(T)}$ es una constante cinética global (que puede incluir constantes de adsorción), $f_{(p_i, p_j, T)}$ es el término llamado de “fuerza impulsora”, del tipo clásico de ley de acción de masas (que incluye un término de velocidad inversa, con su constante asociada, en el caso de reacciones reversibles). La función $\varphi_{ads}(P_k, T)$ es el “término de adsorción”, que “corrige” la velocidad de reacción por la ocupación de los sitios activos por las distintas especies adsorbidas. Este término es función de la temperatura a través de las distintas constantes de adsorción. Normalmente se admite una dependencia del tipo

$$k = \alpha \cdot e^{-\beta/T}$$

para todas las constantes del modelo.

Es posible también modelar un sistema tal como el mostrado anteriormente utilizando modelos más “rústicos”, del tipo de acción de masas (ley de potencia). En este caso, el efecto de la adsorción competitiva de reactivos y/o productos se refleja en una disminución del orden de reacción individual de los compuestos que influyen en la velocidad de reacción. Con este modelo se puede llegar, en casos extremos de adsorción muy fuerte o de compuestos que no participan en la reacción, a obtener exponentes negativos. Desde el punto de vista estadístico, la utilización de estos modelos, si bien parece simplificar el problema, no reduce efectivamente demasiado el

número total de parámetros a determinar.

En una segunda parte de este trabajo se presentará una evaluación comparativa de la eficacia predictiva de distintos tipos de modelos. Además, se discutirá su vinculación con los mecanismos de reacción postulados hasta la fecha para distintos tipos de catalizadores.

Bibliografía

- 1.- H. Adkins, K. Folkers. “The Catalytic Hydrogenation of Esters to Alcohols”. **J. Am. Chem. Soc.**, **53** 1095 (1931).
- 2.- T. Voeste, H. Buchold. “Production of fatty alcohols from fatty acids”. **JAOCS**, **61**, 350 (1984).
- 3.- H. Buchold. “Natural fats and oils route to fatty alcohols”. **Chem. Eng.**, **90**, 42 (1983).
- 4.- R.D. Rieke, D.S. Thakur, B.D. Roberts, G.T. White. “Fatty methyl ester hydrogenation to fatty alcohol. Part II: Process issues”. **JAOCS**, **74**, 341 (1997).
- 5.- U.R. Kreutze. “Manufacture of fatty alcohols based on natural fats and oils”. **JAOCS**, **61**, 343 (1984).
- 6.- T. Turek, D.L. Trimm, N.W. Cant. “Ketonization of fatty methyl esters over Sn- Ce- Rh- O catalyst”. **Catal. Rev.-Sci. Eng.**, **36**, 645 (1994).
- 7.- F.T. Van de Scheur, L.H. Staal. “Effects of Zinc Addition to Silica-Supported Copper-Catalysts for the Hydrogenolysis of Esters”. **Appl. Catal.**, **108**, 63 (1994).
- 8.- F.T. Van de Scheur, L.H. Staal. “Effects of zinc addition to silica supported copper catalysts for the hydrogenolysis of esters”. **Appl. Catal. A: General**, **108** (1), 63 (1994).
- 9.- D.S. Brands, E.K. Poels, T.A. Krieger, O.V. Makarova, C. Weber, S. Veer, A. Bliiek. “The relation between reduction temperature and activity in copper catalysed ester hydrogenolysis and methanol síntesis”, **Catal. Lett.** **36**, 175 (1996).
- 10.- P. Claus, M. Lucas, B. Luecke. “Selective hydrogenolysis of methyl and ethyl acetate in the gas phase on copper and

supported group VIII metal catalysts". **Appl. Catal., A** **79**, 1 (1991).

11.- T. Fleckenstein, J. Pohl, F.J. Carduck., **US Patent 5124491** (1992).

12.- T. Fleckenstein, J. Pohl, F.J. Carduck., **US Patent 5043485** (1991).

13.- W. Nierhaus. **DE 40 28 295** (1992).

14.- P.S Williams. **EP 0 210 795** (1987).

15.- T. Tagawa, N. Chikamatsu, S. Goto S. "Preparation of a catalyst for hydrogenolysis of methyl oleate using hydrogen storage alloy". **Appl. Catal.,** **61**, 209 (1990).

16.- "Fatty Alcohols Technology". Lurgi Life Science Technologies. Technical Brochure (2006).

17.- D. McKinley. **Hydrocarbon Processing**, April 2001.

18.- P. Gallezot, D. Richard. "Selective hydrogenation of α , β -unsaturated aldehydes". **Catal. Rev. Sci. Eng.,** **40**, 81 (1998).

19.- P. Kluson, L. Cerveny. "Selective hydrogenation over ruthenium catalysts". **Appl. Catal. A,** **128**, 13 (1995).

20.- P. Kluson, L. Cerveny. "Preparation and properties of ruthenium supported catalysts". **Catalysis Letters,** **23(3-4)**, 299 (1994).

21.- K.Y Cheah, T.S. Tang, F. Mizukami, S. Niwa, M. Toba, Y.M. Choo. "Selective hydrogenation of oleic acid to 9-octadecen-1-ol: Catalyst preparation and optimum reaction conditions". **JAOCS,** **69 (5)**, 410 (1992).

22.- A.Y. Stakheev, L.M. Kustov. "Effects of the support on the morphology and electronic properties of supported metal clusters: modern concepts and progress in 1990s". **Appl. Catal. A,** **188**, 3 (1999).

23.- R. Burch. "Platinum-tin reforming catalysts: I. The oxidation state of tin and the interaction between platinum and tin". **J. Catal.,** **71**, 348 (1981).

24.- L. Sordelli, R. Psaro, G. Vlaic, A. Cepparo, S. Recchia, C. Dossi, A. Fusi, R. Zanoni. "EXAFS Studies of Supported Rh-Sn Catalysts for Citral Hydrogenation". **J. Catal.,** **182**, 186 (1999).

25.-O.A. Ferretti, J.P. Bournonville, G. Mabilon, G. Martino, J.P. Candy, J.M. Basset. "Surface organometallic chemistry on metals. IV, Selective hydrogenation of ethyl acetate to ethanol on Rh-Sn/SiO₂ bimetallic catalysts : a mechanistic study". **J. Mol. Catal.,** **67**, 283 (1991).

26.- C.S. Narasimhan, V.M. Deshpande, K. Ramnarayan. "Selective hydrogenation of methyl oleate to oleyl alcohol on mixed ruthenium-tin boride catalysts". **Appl. Catal.,** **48 (1)**, L1 (1989).

27.- A. Piccirilli, Y. Pouilloux, S. Pronier, J. Barrault. "Hydrogenation sélective de l'oléate de méthyle en alcool oléique en présence de catalyseurs ruthénium-étain supportés". **Bull. Soc. Chim. Fr.,** **132**, 1109 (1995).

28.- V.M. Deshpande, K. Ramnarayan, C.S. Narasimhan.

"Studies on ruthenium-tin boride catalysts. II: Hydrogenation of fatty acid esters to fatty alcohols". **J. Catal.,** **121**, 174 (1990).

29.- K.Y Cheah, T.S. Tang, F. Mizukami, S. Niwa, M. Toba, Y.M. Choo. "Selective hydrogenation of oleic acid to 9-octadecen-1-ol: Catalyst preparation and optimum reaction conditions". **JAOCS,** **69**, 410 (1992).

30.- C.M. Costa, E. Jordão, M.J. Mendes, O.A. Santos, F. Bozon-Verduraz. "Hydrogenation of oleic acid over sol-gel ruthenium catalysts". **React. Kinet. Catal. Lett.,** **66**, 155 (1999).

31.- A.F. Pérez-Cadenas, M.P. Zieverink, F. Kapteijn, J.A. Moulijn. "Selective hydrogenation of fatty acid methyl esters on palladium catalysts supported on carbon-coated monoliths". **Carbon,** **44 (1)**, 173 (2006).

32.- C. Scrimgeour. "Chemistry of Fatty Acids" in Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Vol.1, Chap.1, John Wiley & Sons, 2005

33.- S.P. Namal. "Modification of Fats and Oils via Chemical and Enzymatic Methods" in Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Vol 2, Chap. 17, John Wiley & Sons, Inc., 2005.

34.- W.E. Farr. "Hydrogenation: Processing Technologies" in Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Vol. 5, Chap. 9, John Wiley & Sons, Inc., 2005

35.- G.C. Gervajio. "Fatty acids and Derivatives from Coconut Oil" in Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Vol. Chap. 1 and 6, John Wiley & Sons, Inc., 2005,

36.- D. Anderson. "A Primer on Oils Processing Technology" in Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Vol. 5, Chap. 1, John Wiley & Sons, Inc., 2005.

37.- M.W. Balakos, E.E. Hernandez. "Catalyst characteristics and performance in edible oil hydrogenation", **Catalysis Today,** **35 (4)**, 415 (1997).

38.- J.W. Veldsink, M.J. Bouma, H.H. Schöön, A.A. Beenackers. "Heterogeneous Hydrogenation of Vegetable Oils: A Literature Review". **Catal. Rev. Sci. Eng.,** **39**, 253 (1997).

39.- R.J. Grau, A.E. Cassano, M.A. Baltanas. "Catalysts and Network Modeling in Vegetable Oil Hydrogenation Processes". **Catal. Rev. Sci. Eng.,** **30**, 1 (1988).

40.- R.R. Allen. "Hydrogenation". **J. Am. Oil Chem. Soc.,** **58**, 166 (1981).

41.- H. Chen, D.D. McIntire, R.R. Allen. "Modeling of reaction rate constants and selectivities in soybean oil hydrogenation". **J. Am. Oil Chem. Soc.,** **58**, 816 (1981).

42.- K. Hashimoto, K. Muroyama and S. Nagata. "Kinetics of the hydrogenation of fatty oils". **J. Am. Oil Chem. Soc.,** **48**, 291 (1971).

43.- R.J. Grau, A.E. Cassano, M.A. Baltanas. "Shunt reactions in methyl linolenate hydrogenation using a supported Ni catalyst". **Chem. Eng. Sci.,** **43 (5)**, 1125 (1988).

44.- I. Heertje, H. Boerma. "Selectivity and monoene isomerization in the catalytic hydrogenation of polyenoic fatty acid methyl esters". **J. Cat.**, **21 (1)**, 20 (1971).

45.- K. Tsuto, P. Harriott, K.B. Bisschoff. "Intraparticle Mass Transfer Effects and Selectivity in the Palladium-Catalyzed Hydrogenation of Methyl Linoleate". **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, **17**, 199 (1978).

46.- W.A. Cordova, P. Harriott. "Mass Transfer Resistances in the Palladium-Catalyzed Hydrogenation of Methyl Linoleate". **Chem. Eng. Sci.**, **30**, 1201 (1975).

47.- L.F. Albright, J. Wisniak. "Selectivity and isomerization during partial hydrogenation of cottonseed oil and methyl oleate: effect of operating variables". **J. Am. Oil Chem. Soc.**, **39**, 14 (1962).

48.- L. Bern, M. Hell and N.H. Schöön. "Kinetics of hydrogenation of rapeseed oil: I. Influence of transport steps in kinetic study". **J. Am. Oil Chem. Soc.**, **52**, 182 (1975).

49.- Y. Pouilloux, F. Autin, J. Barrault. "Selective hydrogenation of methyl oleate into unsaturated alcohols. Relationship between catalytic properties and composition of cobalt-tin catalysts". **Catal. Today**, **63**, 87 (2000).

50.- K. De Oliveira, Y. Pouilloux, J. Barrault. "Selective Hydrogenation of Methyl Oleate into Unsaturated Alcohols in the Presence of Cobalt-Tin Supported over Zinc Oxide Catalysts". **J. Cat.**, **204 (1)**, 230 (2001).

51.- Y. Pouilloux, F. Autin, C. Guimon, J. Barrault. "Hydrogenation of Fatty Esters over Ruthenium-Tin Catalysts; Characterization and Identification of Active Centers". **J. Catal.**, **176 (1)**, 215 (1998).

52.- Y. Pouilloux, F. Autin, A. Piccirilli, C. Guimon, J. Barrault. "Preparation of oleyl alcohol from the hydrogenation of methyl oleate in the presence of cobalt-tin catalysts". **Appl. Catal. A**, **169 (1)**, 65 (1998).

53.- Y. Pouilloux, A. Piccirilli, J. Barrault. "Selective hydrogenation into oleyl alcohol of methyl oleate in the presence of Ru-Sn/Al₂O₃ catalysts". **J. Mol. Catal. A: Chem.**, **108 (3)**, 161 (1996).

54.- D.S. Brands, E.K. Poels, A. Blik. "Ester hydrogenolysis over promoted Cu/SiO₂ catalysts". **Appl. Catal. A**, **184(2)** 279 (1999).