



3 1 2 0 2 7

## MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

### PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: UNILEVER N.V.

RESIDENCIA: Museumpark 1, Rotterdam, Holanda

ENUNCIADO: "PROCEDIMIENTO DE HIDROGENACION CATALITICA  
DE COMPUESTOS DE ACIDOS GRASOS NO SATURADOS,  
ESPECIALMENTE ACEBITES COMESTIBLES"

Prioridad: Patente inglesa n.º 16,213/64 del 20-4-64  
Patente alemana n.º U 11.592 IVa/23d del 2-4-65



312027

1 Se refiere este invento a un procedimiento de hidrogenación catalítica de compuestos ácidos grasos no saturados, especialmente aceites comestibles que contienen grupos ácidos grasos poli-insaturados, tratando selectivamente estos compuestos con hidrógeno  
5 en presencia de un catalizador a elevada temperatura.

La hidrogenación de estos aceites no saturados se lleva usualmente a cabo tratando los mismos con hidrógeno y un catalizador a una temperatura de unos 180°C. La principal reacción inherente a este procedimiento es la saturación de dobles enlaces olefinicos, que  
10 puede ir también acompañada de reacciones de isomerización que comprenden desviaciones de doble enlace y cis-trans isomerización. Estas reacciones principales y colaterales actúan sobre las propiedades físicas, en especial sobre el comportamiento relativo a la fusión en el producto resultante. El comportamiento referente a la fusión de las grasas  
15 se caracteriza generalmente entre otras cosas por la dilatación a diferentes temperaturas, siendo en la práctica la curva de dilatación en la variación de temperatura entre la ambiental y la temperatura del cuerpo de especial interés para la evaluación de una grasa de consumo, ya que la curva de dilatación en estos límites de temperatura constituye una medida respecto al comportamiento de fusión de la grasa o de  
20 los productos, tales como margarina, que se preparen utilizando tal grasa, en la boca del consumidor.

Para el consumo humano, se desea frecuentemente una grasa o un producto que contenga la grasa, como por ejemplo una margarina,  
25 que presente una curva de dilatación muy acusada en la variación de temperatura arriba indicada, ya que una grasa o producto contentivo de grasa se derrite muy rápidamente en la boca, dando como resultado cierto efecto refrigerante. Tales grasas pueden prepararse fácilmente mediante el proceso de hidrogenación arriba indicado a unos 180°C, aplicando las condiciones de proceso usuales denominadas selectivas.  
30



312027

1                   No obstante, se ha observado que la aplicación de las  
condiciones del proceso, que son adecuadas para la preparación de gra-  
sas de una curva de dilatación acusada en la indicada oscilación de  
temperatura, en especial la aplicación de la alta temperatura utili-  
5                   zada hasta ahora en las hidrogenaciones selectivas, puede conducir a  
reacciones secundarias irreversibles resultantes en formación de com-  
puestos cíclicos indeseables, reacciones que no siempre pueden impe-  
dirse con suficiente seguridad.

                  Un objeto del presente invento es el de aportar un proce-  
10                   dimiento de hidrogenación que también cuando se utilizan ácidos gra-  
sos poli-insaturados, produce aceites hidrogenados prácticamente li-  
bres de compuestos cíclicos indeseables y que, especialmente respec-  
to a la curva de dilatación acusada en los límites de temperatura de  
la ambiental a la del cuerpo, da apenas diferencia en comparación con  
15                   los aceites hidrogenados que presentan también tal curva de dilata-  
ción y que se obtienen en la forma ordinaria mediante hidrogenación  
selectiva a una temperatura de aproximadamente 180°C.

                  El presente invento comprende un procedimiento de hidro-  
genación catalítica de compuestos ácidos grasos no saturados, espe-  
20                   cialmente aceites comestibles que contienen grupos ácidos grasos po-  
li-insaturados tratando selectivamente estos compuestos con hidróge-  
no en presencia de un catalizador, caracterizado por el hecho de que  
la hidrogenación selectiva se lleva a efecto en dos fases, utilizán-  
dose en la primera de dichas fases una temperatura de unos 150°C co-  
25                   mo máximo, aplicándose en esta fase después del período de inducción  
una velocidad de hidrogenación no inferior a la velocidad de hidroge-  
nación necesaria para proporcionar dentro de un período de tiempo de  
2 horas como máximo un descenso ( $\Delta$  V.Y.) del valor yodo (V.Y.) del  
aceite de por lo menos 0,001 (V.Y.)<sup>2</sup>, preferentemente de por lo menos  
30                   0,002 (V.Y.)<sup>2</sup>, y en el que la segunda fase de hidrogenación se inicia



312027

solamente si  $\Delta$  V.Y. en la primera fase es de por lo menos 0,001 (V.Y.)<sup>2</sup>, y preferentemente de por lo menos 0,002 (V.Y.)<sup>2</sup>, llevándose a cabo esta segunda fase a temperaturas más altas que las de la primera fase y aproximadamente a 150 - 200°C, de preferencia a 170 - 190 °C. En la primera fase de hidrogenación se emplea preferentemente una temperatura de 120 - 150°C.

La velocidad de hidrogenación aplicada en la primera fase del presente procedimiento se obtiene utilizando una combinación adecuada de presión de hidrógeno, de intensidad de agitación, de tipo y cantidad de catalizador, etc..

El tratamiento selectivo que se utiliza en las dos fases del procedimiento objeto de la presente invención comprende tales condiciones de hidrogenación que conducen a una saturación parcial preferente de los radicales de los ácidos grasos poli-insaturados antes de que se formen cantidades esenciales de radicales de ácido graso saturado. Los factores que hacen posible hidrogenar selectivamente son ya conocidos por los expertos (véase, por ejemplo A.E. Bailey: "Industrial Oil and Fat Products", 2ª edición (nueva York 1.951), página 681 y siguientes; H.I. Waterman: "Hydrogenation of Fatty Oils" (Nueva York, Londres, Amsterdam, 1.951), página 168 y siguientes; R.R. Allen: "Journal of the American Oil Chemists Society", 37 (1.960) 521; C.H. Riesz y H.S. Weber: "Journal American Oil Chemists Society", 41 (1964) 380, 400, 464).

Conforme al invento, se ha omitido conscientemente en la primera fase del procedimiento el promover la selectividad de la hidrogenación mediante temperaturas de reacción superiores a unos 150°C. La hidrogenación selectiva a temperaturas inferiores a unos 150°C se efectúa escogiendo catalizadores que actúan selectivamente, y mediante cantidades adecuadas del catalizador y una apropiada regulación de la alimentación en hidrógeno (presión, intensidad de agitación).

312027



1                   Se halló con sorpresa que en la preparación de los pro-  
ductos grasos hidrogenados con acusada curva de dilatación, la forma-  
ción de compuestos cíclicos no deseables podía impedirse con seguri-  
dad utilizando una primera fase de hidrogenación con aplicación de  
5                   una temperatura por debajo de unos 150°C. Una curva acusada de dila-  
tación se define en esta memoria descriptiva como una curva en la  
que la diferencia entre las dilataciones a 20°C y 30°C ( $D_{20}-D_{30}$ ) y  
determinada según Boekenooogen, "Analysis and characterization of oils  
fats and fat products", vol. 1 (Nueva York, Sidney, Londres, 1.964),  
10                   página 144, es de por lo menos 300 para un producto final con un pun-  
to de fusión de entre 35°C y 40°C.

                  Pueden aplicarse en el procedimiento objeto de la presen-  
te invención, catalizadores de hidrogenación de diferentes tipos co-  
nocidos en el ramo, con los que es posible desarrollar una hidrogena-  
15                   ción selectiva en ambas fases de temperatura. Los catalizadores con-  
tentivos de níquel son muy apropiados. Un catalizador contentivo de  
níquel que se ha empleado ya y que como resultado contiene azufre,  
así como los catalizadores que contienen níquel y que se sulfuran en  
otra forma son preferidos. Los catalizadores contentivos de níquel,  
20                   que contienen también 2 - 4 % en peso de azufre, calculado sobre el  
contenido de níquel resultan muy apropiados.

                  Como quiera que podría producirse un exceso de hidrógeno  
en la superficie del catalizador, se prefiere una cantidad mínima de  
catalizador. Esta cantidad dependerá de la actividad del catalizador  
25                   y puede variar, por ejemplo de 0,05 a 1 % en peso de níquel calculado  
sobre el aceite. La combinación de presión del hidrógeno, de la inten-  
sidad de agitación, del tipo de catalizador, de la cantidad de ca-  
talizador, etc., a aplicar en la hidrogenación selectiva, en la pri-  
mera fase ha de dar la seguridad de que se evitará una escasez de hi-  
30                   drógeno en la superficie del catalizador, lo que es esencial para lo-



1           grar el objeto del invento. Por tal razón, es también necesario un  
límite alto de temperatura de unos 150°C en esta fase de la hidrogenación, puesto que con cierta cantidad de catalizador, las temperaturas de hidrogenación superiores a 150°C se requerirían presiones de hidrógeno e intensidades de agitación no deseables en la práctica.  
3           Por otra parte, un descenso en la temperatura utilizando el resto de las condiciones sin variación resulta favorable para impedir una escasez de hidrógeno en la superficie del catalizador. Por tal razón, el límite inferior de temperatura en la primera fase del presente procedimiento lo dará la condición de que pueda obtenerse una selectividad mínima suficiente.  
10

          En los procesos de hidrogenación selectiva, puede variar la presión del hidrógeno entre amplios límites, por ejemplo, entre 1 y 20 atm.. Por lo general se prefiere una presión de hidrógeno de 1 - 3 atm.. Se aplica la temperatura más elevada en la segunda fase de hidrogenación a fin de impedir que con la caída de valor del yodo prevista y la estabilidad del producto final, el punto de fusión de este producto final sea demasiado elevado.  
15

          El procedimiento conforme a este invento puede aplicarse para la hidrogenación de aceites que contengan compuestos ácidos grasos no saturados, tales como aceite de semilla de girasol, aceite de alazor o cártamo, aceite de algodón, y similares. Estos aceites contienen ácidos grasos que poseen más de un doble enlace olefínico. El presente procedimiento es particularmente favorable para la hidrogenación de aceites con componentes que contengan más de dos dobles enlaces olefínicos, tales como aceite de pescado, aceite de ballena, aceite de soja y aceite de colza. Pueden emplearse en el procedimiento objeto de este invento mezclas de estos aceites, al igual que aceites simples.  
20  
25

30           El producto obtenido en el presente procedimiento puede uti

3:2027



1 lizarse para la preparación de margarinas, mantecas de repostería y  
otros productos contentivos de grasas, adecuados para el consumo hu-  
mano. Los aceites hidrogenados se utilizan de preferencia para la  
preparación de margarinas.

5 Para una mejor información, diremos que ya se ha descrito  
un procedimiento de hidrogenación en dos fases para la preparación de  
grasas de margarina, en la memoria descriptiva correspondiente a la  
patente estadounidense nº 2.814.633. Sin embargo, agregaremos que si-  
guiendo este procedimiento conocido se obtienen grasas hidrogenadas de  
10 un acusado grado de plasticidad en las temperaturas inferiores, es de-  
cir, con una curva de dilatación poco sensible.

A fin de exponer claramente la naturaleza del presente in-  
vento, se darán a continuación algunos ejemplos específicos.

EJEMPLO 1

15 En este ejemplo se exponen 4 pruebas, habiéndose llevado a  
efecto la prueba IV bajo las condiciones correspondientes a la presen-  
te invención, y las pruebas I - III bajo otras diversas condiciones.

Se tomaron 500 g de un aceite de pescado peruano de un valor  
yodo de 194 y caracterizado por la siguiente composición de ácido gra-  
20 so:

ácidos grasos poli-insaturados: 36 % en peso

ácidos grasos mono-insaturados: 31 % en peso

ácidos grasos saturados: 33 % en peso

25 y se hidrogenaron selectivamente en una cámara cilíndrica de un diá-  
metro de 10 cm. y provista de un agitador de hélice, a la presión at-  
mosférica con un catalizador de níquel sobre kieselguhr, que contenía  
un 60 % de níquel en peso seco. El catalizador aplicado era un catali-  
zador comercial obtenible bajo el nombre de Crosfield's Nicat NP/AC.60.  
Se añadió una cantidad de este catalizador equivalente a 0,25 % de ní-  
30 quel sobre el peso del aceite. Se hizo pasar hidrógeno puro por el acei



te a razón de 150 l/h. Se realizaron hidrogenaciones bajo las condiciones indicadas para las pruebas I - IV en la tabla 1, indicada más adelante, que contiene también los datos analíticos de los productos obtenidos.

Las determinaciones del valor yodo en este ejemplo, y en los ejemplos siguientes, se llevaron a efecto conforme a la descripción que figura en los métodos oficiales y experimentales de la American Oil Chemist's Society, 2ª edición (1.946), pág. Cd 1-25.

Los puntos de fusión se determinaron según descrito en los métodos oficiales y experimentales de la American Oil Chemist's Society, 2ª edición (1.946), pág. Cc 3-25.

Se determinaron las dilataciones según Boekenooogen, "Analysis and Characterization of Oils, Fats and Fat Products", Vol. I (Londres, Nueva York, Sidney (1964)), pág. 144.

T A B L A I

<u>Condiciones de hidrogenación</u>	<u>Prueba I</u>	<u>Prueba II</u>	<u>Prueba III</u>	<u>Prueba IV</u>
<u>Primera fase:</u>				
Temp. °C	-	145-150	145-150	145
Duración, min.	-	360	60	60
$\Delta$ V.Y. en 1ª fase	-	40	20	50
Intensidad de agitación Rev/min.	-	200	500	850
<u>Segunda fase:</u>				
Temp. °C	180-190	180-190	180-190	180-190
Duración, min.	-	180	120	90
$\Delta$ V.Y. en 2ª fase	126	85	107	76
Intensidad de agitación Rev/min.	750	200	500	850

742027

= 1 UNIV



1

Datos analíticos de los productos finales

V.Y.	68	69	67	68
Punto de fusión °C	37	37	36 ½	37
Porcentaje de ácidos grasos contentivos de un anillo aromático % peso	0,44	1,15	0,17	-
Dilataciones D <sub>15</sub>	1190	1160	1215	1230
D <sub>20</sub>	1095	1050	1115	1120
D <sub>25</sub>	970	905	985	965
D <sub>30</sub>	705	605	695	680
D <sub>35</sub>	400	280	365	360
D <sub>40</sub>	50	-	5	25

10

15

20

25

Como lo demuestran estas cifras, en la hidrogenación I, II y III se forman ácidos grasos aromáticos monoméricos, en tanto que en la prueba IV no se forma una proporción detectable de ácido aromático. La prueba I se llevó a efecto en una sola fase. En la prueba II la hidrogenación resultó insatisfactoria, ya que se realizó una pre-hidrogenación sin la adecuada intensidad de agitación, de modo que el grado de disolución del hidrógeno en el aceite fué demasiado bajo, dando como resultado un tiempo de hidrogenación demasiado largo en la primera fase; como puede apreciarse, el requerido descenso del valor yodo ( $\Delta V.Y. = 0,001 (V.Y.)^2 =$  aproximadamente 37) sólo se obtuvo al cabo de unas 6 horas. En las prueba III la hidrogenación fué insatisfactoria debido a una insuficiente pre-hidrogenación, siendo el  $\Delta V.Y.$  demasiado pequeño en la primera fase.

EJEMPLO 2

30

500 g de un aceite de pescado peruano de un valor yodo de 187 se hidrogenaron bajo las condiciones selectivas del Ejemplo 1, prueba IV, con excepción del hecho de aplicarse las temperaturas de la tabla 2, junto con las cuales se dan en esta tabla los resultados conseguidos. Se llevaron a efecto los experimentos en el mismo apar-



to y con el mismo tipo y cantidad de catalizador que en el Ejemplo 1, haciéndose pasar también en este caso hidrógeno puro a través del aceite a la presión atmosférica y a razón de 150 l/h.

T A B L A II

Condiciones de hidrogenación	Prueba I	Prueba II
<u>Primera fase:</u>		
Temp. °C	120	130
Duración, min.	115	95
Δ V.Y. en 1ª fase	73	73
Intensidad agitación, Rev/min.	850	850
<u>Segunda fase</u>		
Temp. °C	180-190	180-190
Duración, min.	41	40
Intensidad agitación, Rev/min.	850	850
<u>Datos analíticos de los productos</u>		
V.Y.	71	69
Punto de fusión °C	36	36 $\frac{1}{2}$
Porcentaje de ácido graso contentivo de un anillo aromático	-	-
Dilataciones D <sub>15</sub>	1245	1295
D <sub>20</sub>	1055	1135
D <sub>25</sub>	855	935
D <sub>30</sub>	550	630
D <sub>35</sub>	220	295
D <sub>40</sub>	-	-

EJEMPLO 3

500 g de un aceite de pescado peruano, de un valor yodo de 194 se hidrogenaron en el mismo aparato utilizado en los ejemplos I y II. Como catalizador se empleó un catalizador de níquel con azufre ob-

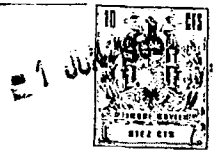
3:2027 - 1



1       tenido por la sulfurización del catalizador del ejemplo II, poniendo  
 en contacto este catalizador con el sulfuro de hidrógeno a una tempe-  
 ratura de 180°C. El catalizador contenía un 3 % en peso de azufre cal-  
 culado sobre el níquel. Se utilizó una cantidad de catalizador del  
 5       0,3 % en peso de níquel, calculado sobre el aceite. Se hizo pasar, a  
 la presión atmosférica, gas hidrógeno puro a través del aceite, a ra-  
 zón de 150 l/h. Se llevaron a efecto dos pruebas I y II en dos fases,  
 a la temperatura de 145-150 °C la primera fase y 180-190°C la segunda  
 fase. Se efectuaron las pruebas III y IV en una sola fase a 180-190°C.  
 10      Las condiciones de hidrogenación y los datos analíticos de los produ-  
 tos finales aparecen en la tabla III.

T A B L A    I I I

<u>Condiciones de hidrogenación</u>	<u>Prueba I</u>	<u>Prueba II</u>	<u>Prueba III</u>	<u>Prueba IV</u>
<u>Primera fase:</u>				
Temp. °C	145-150	145-150	-	-
Tiempo hasta $\Delta V.Y. = 0,001 (V.Y.)^2$	2h 5 min	47 min		
Tiempo hasta $\Delta V.Y. = 0,002 (V.Y.)^2$	3h 22 min	1h 29 min		
Intensidad agitación Rev/min.	500	1000		
<u>Segunda fase:</u>				
Temp. °C	180-190	180-190	180-190	180-190
Tiempo hasta $\Delta V.Y. = 0,001 (V.Y.)^2$			1h 56 min	47 min
Tiempo hasta $\Delta V.Y. = 0,002 (V.Y.)^2$			2h 42 min	1h 10 min
Intensidad agitación Rev/min	500	1000	500	1000
<u>Datos analíticos de los productos</u>				
Valor yodo	76	77	74	74
Punto de fusión °C	36 $\frac{1}{2}$	36	37	36



342027

1	Porcentaje de ácido graso contentivo de un anillo aromático (% en peso)	0,18	-	1,47	1,08
	Dilataciones D <sub>15</sub>	1250	1145	1155	1170
5	D <sub>20</sub>	1105	980	1045	1035
	D <sub>25</sub>	900	770	885	850
	D <sub>30</sub>	605	490	585	545
	D <sub>35</sub>	265	285	255	235
	D <sub>40</sub>	-	-	-	-

REIVINDICACIONES

10 En resumen, la Patente de Invención que se solicita, recaerá sobre las siguientes reivindicaciones:

15 1ª.- Procedimiento de hidrogenación catalítica de compuestos de ácidos grasos no saturados, especialmente aceites comestibles, contentivos de grupos ácidos grasos poli-insaturados mediante tratamiento selectivo de estos compuestos con hidrógeno en presencia de un catalizador, caracterizado por el hecho de que se lleva a efecto la hidrogenación selectiva en dos fases, en el cual se emplea -en la primera fase- una temperatura máxima de unos 150°C, mientras se aplica en esta fase, después del período de inducción una velocidad de hidrogenación

20 no inferior a la velocidad de hidrogenación que es necesaria para producir dentro de un período de 2 horas como máximo un descenso ( $\Delta V.Y.$ ) del valor yodo ( $V.Y.$ ) del aceite de por lo menos  $0,001 (V.Y.)^2$ , y en el que la segunda fase de la hidrogenación solo se inicia si  $\Delta V.Y.$  en la primera fase es de por lo menos  $0,001 (V.Y.)^2$ , llevándose a cabo esta

25 segunda fase a temperaturas superiores a las de la primera fase y a aproximadamente 150 - 200°C.

30 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que en la primera fase se aplica una velocidad de hidrogenación que no es inferior a la velocidad de hidrogenación necesaria para producir dentro de un período de 2 horas como máximo un  $\Delta V.Y.$  de por lo menos  $0,002 (V.Y.)^2$ .



3120-4

1                   3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª o 2ª, ca-  
racterizado por el hecho de que la segunda fase de hidrogenación solo  
se inicia si el  $\Delta$  V.Y. en la primera fase es de por lo menos 0,002  
(V.Y.)<sup>2</sup>.

5                   4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª, 2ª ó 3ª,  
caracterizado por el hecho de llevarse a efecto la segunda fase de hi-  
drogenación a aproximadamente 170 - 190°C.

10                   5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª-4ª, ca-  
racterizado por el hecho de llevarse a efecto la primera fase de hi-  
drogenación a una temperatura de 120 a 150°C.

6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª-5ª, ca-  
racterizado por el hecho de utilizarse un catalizador contentivo de  
níquel, que también contiene azufre.

15                   7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6ª, caracteri-  
zado por el hecho de que el catalizador contentivo de níquel contiene  
2-4% en peso de azufre calculado sobre el contenido de níquel.

8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª-7ª, ca-  
racterizado por el hecho de que el aceite comestible tratado es un  
aceite de pescado.

20                   9ª.- Los aceites comestibles hidrogenados o sus mezclas,  
obtenidos por tratamiento de aceites comestibles no saturados según  
las reivindicaciones 1ª-8ª.

25                   10ª.- Procedimiento para la preparación de composiciones  
grasas comestibles, caracterizado por el hecho de que se emplean acei-  
tes comestibles hidrogenados conforme a las reivindicaciones 1ª-8ª.

11ª.- Composiciones grasas comestibles obtenidas según la  
reivindicación 10ª.

12ª.- Procedimiento según la reivindicación 10ª, caracte-  
rizado por el hecho de prepararse una margarina.

30                   13ª.- Margarinas obtenidas según la reivindicación 12ª.



312027

1

14.- Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "PROCEDIMIENTO DE HIDROGENACION CATALITICA DE COMPUESTOS DE ACIDOS GRASOS NO SATURADOS, ESPECIALMENTE ACELITES COMESTIBLES".

5

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria que consta de catorce páginas mecanografiadas.

Madrid, 20 de Abril 1.965

ALFONSO UNGRIA  
p.p.

10

15

20

25

30