

3 1 6 4 3 8



No. 316.438

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una...

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: UNILEVER N.V.

RESIDENCIA: Museumpark 1, Rotterdam, Holanda

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA HIDROGENAR SE-
LECTIVAMENTE ACEITES QUE CONTIENEN --
ACIDO LINOLEICO"

Prioridad: Patente británica n. 32.778/64 del 12-8-64



316438

1 La presente invención se refiere al tratamiento -
de aceites, en especial aceites comestibles, que contienen
ácido linoleico combinado además de ácidos grasos insatura
dos en más alto grado, tales como el ácido linolénico, y -
5 proporciona un sistema de obtención de aceites contentivos
de proporciones sustanciales de ácido linoleico con propie
dades de conservación mejoradas, refiriéndose asimismo al
uso de aceites de propiedades de conservación mejoradas y
a los productos que los contienen.

10 Son aceites representativos, por ejemplo el acei-
te de colza, el aceite de mostaza, el aceite de semilla de
caucho y el aceite de germen de trigo, y, especialmente, -
el aceite de soja.

 Sabido es, en general, que el uso de tales acei--
15 tes se ha limitado grandemente, en particular el de los --
productos comestibles de alto consumo, como la margarina o
las mantecas de repostería y grasas dietéticas, debido a -
la dificultad de evitar el rápido deterioro del sabor de -
estos aceites, y especialmente la formación de "sabores de
20 reversión", a menos de que se hidrogenen los aceites en --
grado tal que quede poco o ningún ácido linolénico no redu
cido.

 La proporción del ácido linoleico respecto al áci
do linolénico en los aceites en cuestión puede variar en--
25 tre límites bastante amplios. Así, por ejemplo, el aceite
de soja contiene generalmente de 45 a 60% de ácido linolei
co junto con 2 ó 3 a 12 ó 13%, usualmente de 6 a 9%, de --
ácido linolénico. (Todos los porcentajes de ácido graso -
de la presente memoria descriptiva son porcentajes del con
tenido total de ácido graso). Este alto contenido de áci-
30



316438

1 do linoleico hace al aceite de soja particularmente inte-
resante desde el punto de vista nutritivo siempre que las
propiedades de conservación puedan mejorarse sin destruir
la mayor parte de ese ácido. Es sabido, en efecto, que -
5 ciertos ácidos grasos pueden considerarse como componen--
tes indispensables en la alimentación humana, y el repre-
sentante más importante de esta clase es el ácido *cis*,*cis*-
9,12-octadecadienoico, es decir, el ácido linoleico. Ade-
más, extensos estudios han venido a demostrar que un alto
10 contenido de estos ácidos grasos no saturados en la ali--
mentación humana disminuye el nivel de colesterol del sue-
ro sanguíneo, lo que se considera en general beneficioso
respecto a eventuales enfermedades cardíacas y vasculares.

15 Un objeto importante de la presente invención es
el de preparar un aceite contentivo de una proporción sus-
tancial de ácido linoleico, en especial un aceite comesti-
ble, que no sufra fácilmente un deterioro de su sabor. La
invención proporciona un método de preparación de tales -
aceites a partir de un aceite natural no saturado, como -
20 por ejemplo el aceite de colza, el aceite de mostaza, el -
aceite de semilla de caucho y el aceite de germen de tri-
go, y, especialmente, el aceite de soja, aceites que con-
tienen ácido linoleico junto con ácidos más insaturados -
tales como el ácido linolénico en una proporción de por -
25 lo menos 1,5:1.

Nuestra solicitud de patente española Nº 316.384,
igualmente pendiente, muestra cómo puede conseguirse este
objeto hidrogenando selectivamente, en primer lugar, el -
aceite insaturado hasta un grado relativamente pequeño, a
30 una elevada temperatura, en presencia de un catalizador -

316438



1 de hidrogenación esencialmente compuesto de cobre (con in-
clusión de compuestos de cobre) hasta que el contenido de
los ácidos grasos más acusadamente insaturados haya dis-
minuído preferiblemente por debajo de 70% del contenido -
5 original, al tiempo que se conserva el ácido linoleico --
original en por lo menos un 40%, después de lo cual se li-
bera prácticamente el aceite hidrogenado de toda traza de
cobre.

Así por ejemplo, con un aceite de soja, preferen-
10 temente pre-refinado, con un valor de yodo de 130 a 140 y
contentivo de un 53% de ácido linoleico y un 8% de ácido
linolénico, mediante reacción con hidrógeno a una presión
de 1 a 200 atmósferas y una temperatura de 150 a 225°C.,-
en presencia de un catalizador de la clase más arriba in-
15 dicada, se obtuvo un aceite en el que el contenido del --
ácido linolénico combinado se había reducido por debajo -
del 20% del contenido original, en tanto que se conservó
más del 75% del contenido original de ácido linoleico. -
Estos resultados se han obtenido deteniendo la hidrogena-
20 ción en un valor de yodo de 112 a 117. Después de esta -
hidrogenación selectiva, se liberó el producto del catali-
zador filtrándolo en ausencia de aire y de preferencia a
una temperatura no superior a 100°C. Se redujo después -
el contenido de cobre a no más de 0,1 parte por millón me-
25 diante reacción química, por ejemplo mediante lavado con
soluciones acuosas de ácidos con constantes de disocia- -
ción del primer átomo de hidrógeno no inferiores a 10^{-3} -
y/o agentes secuestradores de metal. De esta manera -
se ha obtenido un aceite que, una vez refinado, conserva -
30 su paladabilidad durante largos períodos de almacenamien-



316438

1 to, presenta una estabilidad mejorada a las temperaturas de fritura y contiene una cantidad importante de ácido -- cis,cis-9,12-octadecadienoico.

5 Los procedimientos de hidrogenación anteriormente aplicados a los aceites comestibles, utilizando una amplia variedad de catalizadores, se caracterizaban por una selectividad que daba como resultado una hidrogenación -- que o bien podía detenerse fácilmente o bien se detenía -- por sí misma cuando todos los radicales de ácidos grasos di- y poli-insaturados se habían convertido en radicales de ácidos grasos mono-insaturados. Estos procedimientos de hidrogenación conducentes a la formación de proporciones mayores de ácidos grasos mono-insaturados, puede decirse que poseen una denominada "selectividad de ácido -- oleico". Para los fines de este invento, esta selectividad del ácido oleico es insuficiente, en cuanto implica -- modificación del ácido linoleico.

15 Conforme al procedimiento objeto de la solicitud arriba indicada, la deseada reducción selectiva del ácido poli-insaturado sin destruir el ácido di-insaturado (del que el ácido linoleico es el representante más importan-- te) se consigue, en un grado considerable, siempre que se detenga a su debido tiempo la hidrogenación. Así, el pro-- ceso conforme a la citada solicitud puede decirse que pre--
20 presenta "selectividad del ácido linoleico". La razón K (= coeficiente de selectividad) de los grados de hidrogena-- ción específica para el ácido linoléico (k_{Le}) y el ácido linoleico (k_L), ($K = \frac{k_{Le}}{k_L}$) puede utilizarse como medida de esta selectividad del ácido linoleico. K se emplea en es--
25 te sentido en el curso de toda esta memoria descriptiva.
30



316438

1 En los precedentes procedimientos de hidrogena--
ción denominados "selectivos", según quedan expuestos, no
ha sido posible obtener valores de K superiores a aproxi-
madamente 2,8. Esto significa en la práctica que una gran
5 proporción del ácido linoleico presente se ha perdido al
eliminarse el ácido linolénico, o en otras palabras, que
en los procedimientos conocidos la "selectividad del ácido
linoleico" es demasiado baja para obtenerse aceites que -
contengan altas proporciones de ácidos grasos esenciales.

10 En contraste con estos procedimientos, pueden --
obtenerse valores de K de por lo menos 7, e incluso mucho
más altos, por ejemplo 9-14, fácilmente, mediante el pro-
cedimiento objeto de la solicitud a que arriba nos referi-
mos.

15 Una característica esencial del catalizador emplea-
do en el procedimiento de esa solicitud es la de que está
compuesto esencialmente de cobre, que puede hallarse pre-
sente en forma elemental y/o combinada. El cobre puede,
por ejemplo, hallarse presente en forma de compuestos or-
gánicos e inorgánicos reducibles bajo las condiciones de
20 la hidrogenación. Puede dispersarse el material activo -
sobre vehículos, por ejemplo tierra diatomácea, arcilla -
activada, óxido de aluminio, gel de sílice, óxido de cro-
mo, asbestos, óxido de hierro, óxido de titanio, óxido de
25 manganeso, o material similar. Entre los catalizadores -
adecuados según se describen en dicha solicitud se hallan
el formato de cobre, el cobre/kieselguhr, Cu/MgO, Cu/Cr₂O₃/
BaO, Cu/Al₂O₃, Cu/MgO/SiO₂, Cu/Cr₂O₃.

30 Los catalizadores de cobre de dicha solicitud --
son mucho menos activos que los catalizadores de níquel

316438



1 que se utilizan comúnmente en la hidrogenación y sería --
ventajoso que la actividad de estos catalizadores de co--
bre para la reacción se intensificase sin pérdida de sus
propiedades específicas de dar una alta selectividad lino
5 leica (alto valor K) y de mejorar la estabilidad del sa--
bor sin una indebida reducción de los enlaces olefínicos.
Uno de los objetos de la presente invención es el de con--
seguir este resultado.

Hemos hallado ahora que incorporando en un cata-
10 lizador de cobre pequeñas proporciones, relativamente, de
elementos que son catalizadores de hidrogenación altamen-
te activa, tales como el níquel, el platino y el paladio,
por ejemplo mediante métodos que comprenden la co-precipi-
tación o la impregnación de un soporte con soluciones mez-
15 cladas contentivas de los iones de cobre y de los elemen-
tos más activos, puede obtenerse un considerable aumento
de la actividad, en unión de la conservación de una alta
selectividad linoleica. (Las actividades de dos metales
pueden compararse estableciendo la comparación entre los
20 pesos de cada uno necesarios para endurecer una muestra -
dada de aceite de sésamo bajo condiciones determinadas, -
en una hora, para un valor yodo de 80). Además, en el --
procedimiento objeto de la invención, no se produce la con-
taminación del catalizador debida a las impurezas del --
25 aceite en el mismo grado que en un procedimiento compara-
ble en el que el cobre sea el único material activo en el
catalizador.

La combinación deseada de una mejor actividad --
con conservación de la selectividad se ha obtenido sólo --
30 cuando se ha incorporado el metal más activo, presente en



1 proporción relativamente pequeña, dentro del catalizador,
de modo que prácticamente todos los átomos del metal más
activo quedan rodeados por átomos de cobre. La mera mez-
5 cla de un catalizador de cobre preformado con un cataliza-
dor de níquel asimismo preformado, por ejemplo, o con ní-
quel metálico incluso en muy pequeñas proporciones, ha da-
do como resultado una mayor actividad acompañada de una -
gran disminución de la selectividad.

Pueden obtenerse los catalizadores precipitando
10 compuestos de cobre a partir de soluciones mediante un --
reactivo alcalino con co-precipitación de un compuesto de
níquel, tras de lo cual se seca el precipitado. Las can-
tidades de cobre y de níquel del catalizador pueden ajus-
tarse empleando soluciones de sales de cobre y de níquel
15 en una proporción apropiada. Por ejemplo, puede estable-
cerse una solución de sulfato de cobre y sulfato de ní- -
quel en proporciones de aproximadamente 3:1 a aproximada-
mente 100:1 y de preferencia de aproximadamente 20:1 por
ejemplo, entre 15:1 y 30:1, junto con sulfato de magnesio
20 para proporcionar el material de vehículo. Después de --
añadirse una solución de sosa junto con vidrio soluble o
cristal de agua, y agua, puede prepararse un catalizador
precipitado que contendrá cobre y níquel en una propor--
ción conveniente.

25 Otro método es el de impregnar un soporte adecua-
do, por ejemplo tierra diatomácea, gel de sílice o carbón
vegetal, con una solución acuosa de una sal de cobre y --
una sal de níquel en la proporción deseada, y secar el ma-
terial impregnado. A veces, resulta ventajoso reducir --
30 previamente el catalizador, pero por lo general esto suce-

316438 -4



1 de en la primera fase de la hidrogenación. En especial,
cuando se utilizan aceites no refinados o incompletamente
refinados, la etapa de previa reducción puede ser de impor-
tancia. En la previa reducción, sin embargo, ha de tener-
5 se cuidado en evitar la sinterización.

Otro sistema de preparar un catalizador adecuado
es el de tratar una aleación de cobre y níquel con un me-
tal más electropositivo, por ejemplo aluminio o magnesio,
de modo que se disuelva el metal más electropositivo y --
10 queden el cobre y el níquel en forma porosa. Con aleacio-
nes de aluminio, por ejemplo, puede disolverse el alumi--
nio mediante tratamiento con álcali acuoso, mientras que
puede emplearse ácido acuoso para disolver otros metales
electro-positivos, tales como el magnesio, de aleaciones
15 de cobre-níquel que los contengan.

La cantidad de catalizador utilizada para la hi-
drogenación puede variar dentro de amplios límites y de--
pende de las condiciones de la reacción y de los resulta-
dos que se deseen. Según la pureza del aceite inicial, -
20 resultan adecuadas cantidades de entre 0,01 y 2% a 3%, --
por ejemplo de 0,05 a 1%, de cobre, calculado sobre la can-
tidad de aceite que se trate de hidrogenar. Es deseable
utilizar como materia prima un aceite de buena calidad --
que haya sido sometido a previa refinación, pero debido a
25 la más elevada actividad del catalizador modificado ello
es menos importante que cuando se emplea un catalizador -
en el que el cobre sea el único material activo.

El tratamiento de refinado previo comprende ge--
neralmente las fases siguientes: desengomado, neutraliza-
30 ción, blanqueo y desodorización. En la última etapa se -

316438



1 obtiene también una desecación del material debido a las condiciones de temperatura y vacío del desodorizante.

De las diferentes fases de refinado indicadas, -
sin embargo, la desodorización es la menos importante co-
5 mo fase de pre-refinado y puede muy bien diferirse hasta el final de la hidrogenación. En tal caso, es muy deseable que se deseque el aceite por ejemplo hasta un contenido de humedad no superior a 0,04% antes de la hidrogena-
ción, ya que de lo contrario puede producirse la contami-
10 nación del catalizador por humedad (inhibición o veneno catalítico). Por ende, el tratamiento del aceite que no esté prácticamente libre de humedad puede llevar consigo un consumo de catalizador considerablemente más elevado.-
Antes del refinado por álcali se extraen los fosfátidos -
15 mediante un tratamiento de desengomado, y a continuación puede reducirse el contenido de ácidos grasos por trata-
miento alcalino hasta menos de 0,8%, de preferencia por -
debajo de 0,2%.

El blanqueo o decoloración se efectúa de prefe-
20 rencia mediante tratamiento con una tierra blanqueadora, - en especial tierra de batán o galactita activada por ácido. En esta fase, puede decolorarse el aceite ventajosamente, hasta que, para el aceite de soja, por ejemplo, se obtenga un color conforme a la prueba Lovibond (célula -
25 5 1/4"), por debajo del amarillo 25, rojo 3, de preferencia por debajo del amarillo 20, y rojo 1,1.

La presión a la que se realice la hidrogenación puede variar, por ejemplo, entre 1 y 200 atmósferas. Por lo general, se prefieren presiones de 5 a 10 atmósferas, -
30 ya que se ha hallado que utilizando presiones dentro de -



1 estos límites, puede restringirse a un mínimo la isomeri-
zación del ácido linoleico, en especial para los isómeros
conjugados.

5 La intensidad de la agitación y la cantidad en -
exceso del hidrógeno que atraviesa el aceite son menos im-
portantes. Conforme a estas particulares condiciones de
reacción, el tiempo de la reacción puede variar entre al-
gunos minutos y varias horas.

10 Como se indica más arriba, cuando se utiliza acei-
te de soja como material inicial, aceite potestativamente
sometido a un tratamiento de refinado previo que contiene
aproximadamente un 8% de ácido linolénico y alrededor de
53% de ácido linoleico, a fin de obtener de este aceite -
de soja que contiene relativamente pequeñas cantidades de
15 ácido linolénico, digamos de 0 a 50% del contenido origi-
nal, y que ha conservado asimismo una cantidad relativa-
mente elevada de ácido linoleico, por ejemplo de 40 a 80%
del contenido original, es esencial detener la hidrogena-
ción en una fase adecuada, por ejemplo cerrando la alimen-
tación de hidrógeno cuando se haya alcanzado un valor yo-
do de 100 a 125.

20 En una estructura preferente de la invención se
detiene la hidrogenación cuando los aceites obtenidos con-
tienen ácido linolénico en una proporción de 0 a 30% del
25 contenido original y ácido linoleico en una proporción del
50 al 75% del contenido original; tales productos se han
obtenido deteniendo la hidrogenación en un valor yodo de
105 a 120.

30 Para conseguir resultados óptimos, es decir, cuan-
do han de obtenerse a partir del mismo material inicial -



316438

1 aceites que contengan ácido linolénico en una proporción
no superior al 20% del contenido original y por lo menos
el 60% del contenido original de ácido linoleico, puede -
interrumpirse la hidrogenación a valores de yodo de 112 a
5 117.

Es evidente que cuando se lleva a efecto una hi-
drogenación selectiva con cierto tipo de aceite de soja, -
las cantidades tanto de ácido linolénico como de ácido li-
noleico en el producto terminado dependerán de la composi-
10 ción del indicado material de partida. Por tanto, el va-
lor yodo al cual ha de interrumpirse la hidrogenación ha
de determinarse según el producto que se requiera y el ma-
terial inicial a emplear.

A partir de aceites de colza que contienen apro-
15 ximadamente un 10% de ácido linolénico y alrededor de un
15 a un 20% de ácido linoleico, se han obtenido productos
en los que el contenido de ácido linolénico se redujo a un
2% en peso o incluso menos, si bien conservando de 12 a -
15% en peso de ácido linoleico (ácido cis,cis-9,12-octade-
20 cadienoico) deteniendo la hidrogenación a un valor yodo -
situado dentro de los límites de 92 a 95. Con aceite de
germen de trigo contentivo de un 5 a un 15% de ácido lino-
lénico y de un 40 a un 60% de ácido linoleico, se han ob-
tenido productos en los que se ha reducido el contenido -
25 de ácido linolénico a aproximadamente un 2% o menos en pe-
so, al tiempo que se conservaba de un 30 a un 35% aproxi-
madamente de ácido linoleico sin variación, deteniendo la
hidrogenación a un valor yodo situado dentro de los lími-
tes de 108 a 120.

30 El cobre y el níquel residuales han de extraerse

316438⁴



1 tan pronto como haya cesado la hidrogenación. De preferen-
cia, esto se hace en dos fases: en primer lugar, se elimi-
na el grueso de la masa del catalizador, por ejemplo por -
filtrado, pudiendo utilizarse el catalizador nuevamente, y
5 en segundo lugar, se extraen químicamente los restos metá-
licos del filtrado. Además, para impedir que se produzcan
reacciones de oxidación, se hace preciso realizar el fil--
trado a una temperatura inferior a 100°C. y/o con exclu- -
sión de aire. La extracción química de trazas metálicas -
10 puede efectuarse lavando el aceite con una solución acuosa
diluída de un ácido de disociación constante para el pri--
mer átomo de hidrógeno de no menos de 10^{-3} , por ejemplo un
ácido mineral fuerte, tal como ácido clorhídrico, sulfúri-
co o fosfórico, en por ejemplo una concentración molar de
15 0,3, o con una solución de un agente secuestrador de metal,
por ejemplo una solución molar de 0,25 de la sal disódica
del ácido etilenodiaminotetraacético. El tratamiento con
resinas de cambio de cationes da también satisfactorios --
resultados.

20 Los productos oleosos preparados según queda des--
crito pueden utilizarse para diversos tipos de productos -
alimenticios. Para la producción de aceite para ensaladas,
por ejemplo, puede ser necesario someter el producto de la
soja según descrito a invernación. Al enfriarse, el acei-
te deposita una pequeña cantidad de glicérido de alta fu--
25 sión, que se extrae para obtener un producto que permanece
claro a bajas temperaturas. Para la fabricación de condi-
mentos de ensalada puede hacerse una emulsión semi-sólida
que contenga por lo menos un 50% del producto oleoso con--
30 forme al invento, yema de huevo o huevo completo, vinagre
y/o zumo de limón, sal y aliño.



316438

1 Los aceites tratados conforme a la invención re
sultan excelentes materiales básicos para mantecas de re
postería y diversos tipos de margarina.

5 Los Ejemplos 1 a 3 y 5 a 7 que exponemos a con-
tinuación ilustran la fabricación y el uso de los aceites
hidrogenados preparados conforme al sistema del presente
invento, y el Ejemplo 4 muestra los resultados obtenidos
10 en pruebas comparables (pero con más elevadas proporci-
nes de catalizador), en las que, en lugar del catalizador
de cobre con níquel incorporado se utilizó un catalizador
de cobre sólo o en mezcla mecánica con un catalizador de
níquel. En estos ejemplos, se entiende por un aceite pre-
viamente refinado un aceite que ha sido desengomado, neu-
tralizado, decolorado y desodorizado y que, en consecuen-
15 cia, contiene menos de un 0,04% de humedad.

EJEMPLO 1

Un aceite pre-refinado de soja caracterizado por
los siguientes factores:

20 contenido de ácido graso libre 0,05%
color (célula Levibond 5 1/4")- 20 amarillo, 1,1
rojo.

valor yodo 133

tenía una composición de ácidos grasos de:

25 ácido linolénico 7,5%
ácido linoleico 51,5%
ácido oleico 25,0%
ácido esteárico 4,5%
ácido palmítico 11,5%

30 Se hidrogenó el aceite a una sobrepresión de 5 -
atmósferas en presencia de un catalizador obtenido por --

316438



1 precipitación de compuestos de cobre/níquel con carbonato
sódico en presencia de cristal de agua o vidrio soluble.
Se empleó una cantidad de catalizador equivalente a 0,1%
en peso del catalizador calculado sobre el aceite. Se --
5 preparó el catalizador como sigue:

Fue preparada una solución A de 595 ml CuSO_4 1,7 N
5 ml NiSO_4 1,7 N
y 410 ml MgSO_4 1,7 N

Se preparó una solución B consistente en
10 977 ml de carbonato
sódico 1,7 N
16 ml cristal de
agua, 25% SiO_2 y
8 % Na_2O
15 y 7 ml de agua.

Se hicieron reaccionar las soluciones A y B, con
vigorosa agitación, a 95°C., en un recipiente que contenía
1 litro de agua, durante 2 horas. Se hirvió la solución -
durante 5 minutos, obteniéndose a continuación el cataliza-
20 dor mediante filtrado de la solución y lavando y secando -
el precipitado. La proporción de Cu, Ni, Mg y sílice en -
el catalizador fue de 3,96 : 0,04 : 1,0 : 0,5. El catali-
zador contenía 0,05% de cobre calculado sobre el aceite. -
La temperatura de reacción en el proceso de hidrogenación
25 fue de 185°C.

Se continuó la reacción hasta que el valor del η_{sp}
do hubo caído a 119,2. El curso de la reacción continuó -
en la forma usual mediante cambio en el índice de refracción.
El producto obtenido se caracterizaba por la siguiente com-
30 posición de ácidos grasos, determinada por cromatografía -



316438

1 por gas:

	Acido linolénico	2,0%
	Acido linoleico	47,0%
	Acido oleico	37,0%
5	Acido esteárico	4,0%
	Acido palmítico	10,0%

Esto significa que se alcanzó un valor K de 6.

10 La duración de la hidrogenación fue de 87 minutos. En una prueba comparable utilizando la misma cantidad de un catalizador de la misma composición, excepto que el níquel estaba ausente, siendo el cobre el único metal presente catalíticamente activo, el tiempo requerido para obtener el mismo descenso en el valor yodo fue de 305 minutos y el valor K obtenido fue de 8.

15 Se estableció que la mayor parte de ácido octadeca dienoico 9-12 presentaba aún la configuración natural, de modo que se obtuvo un producto con un 40% de ácido graso esencial (cis,cis-9,12-octadecadienoico). Inmediatamente después del filtrado, se lavó el producto con una solución acuosa de 3,0% en peso de sal disódica tetraacética de etileno-diamina, para eliminar las trazas de cobre. Para reducir el cobre residual a menos de 0,1 p.p.m., se lavó después el aceite con agua y finalmente se sometió a la desacidificación ordinaria, a la decoloración y a la desodorización --
20 igualmente clásicas.
25

Una larga permanencia, como prueba, demostró que el producto conseguido ofrecía una estabilidad considerablemente superior contra la reversión del sabor que el aceite de soja original. Mediante comparación, se halló que hidrogenando el mismo aceite de soja bajo condiciones selectivas'
30

316438



1 con un catalizador de níquel hasta llegar a un producto de
un contenido de ácido linoléico de 1%, sólo quedaba un 18%
de ácido 9,12-octadecadienoico y el valor yodo había des-
cendido a 94.

5 EJEMPLO 2

Se tomó un aceite de soja pre-refinado conforme al
Ejemplo 1, con un valor yodo de 133, y se hidrogenó a una -
presión de 5 atmósferas, a una temperatura de 185°C. Se de-
tuvo la reacción cuando el valor del yodo hubo descendido
10 a 116,7.

Se preparó el catalizador según el Ejemplo 1, pero
la solución A consistía ahora en 570 ml CuSO_4 1,7 N y 30 ml
 NiSO_4 1,7 N junto con 400 ml MgSO_4 1,7 N. La cantidad de
cobre calculada sobre el aceite fue de nuevo de 0,05%. La
15 proporción Cu, Ni, Mg y sílice del catalizador fue de 3,78:
0,22 : 1,0 : 0,5.

La composición de ácidos grasos del aceite origi-
nal y tratado fue la siguiente:

	<u>Aceite original</u>	<u>Aceite hidrogenado</u>
20 Acido linoléico	7,5%	2,0%
Acido linoleico	51,5%	46,5%
Acido oleico	25,0%	34,5%
Acido estearico	4,5%	4,5%
Acido palmítico	11,5%	11,5%

25 Esto indica un valor K de 6.

La duración de la hidrogenación fue de 30,5 minu-
tos. En un ensayo comparable en el que se utilizó un cata-
lizador de igual composición, con la excepción de que el co-
bre era el único metal catalíticamente activo presente, se
30 gún se indica más arriba, el tiempo requerido fue de 305 mi



316438

1 nutos y el valor K obtenido fue de 8.

EJEMPLO 3

5 Se tomó un aceite de soja pre-refinado, conforme al Ejemplo 1, pero con un valor yodo de 134 y se hidrogenó a 5 atmósferas de presión y a una temperatura de 185° C. Se detuvo la reacción cuando el valor yodo hubo caído a -- 123,6.

10 Se preparó el catalizador según el Ejemplo i, pero la solución A consistía ahora en 500 ml de $CuSO_4$ 1,7 N y 100 ml $NiSO_4$ 1,7 N junto con 400 ml $MgSO_4$ 1,7 N. La cantidad de cobre calculada sobre el aceite era nuevamente de 0,05%. La proporción Cu, Ni, Mg y sílice en el catalizador fue de 3,32 : 0,68 : 1,0 : 0,5.

15 Las composiciones en ácidos grasos del aceite original y tratado fueron las siguientes:

	<u>Aceite original</u>	<u>Aceite hidrogenado</u>
Acido linolénico	7,0%	3,0%
Acido linoleico	58,0%	52,0%
Acido oleico	21,5%	30,0%
20 Acido esteárico	3,5%	3,5%
Acido palmítico	9,0%	10,5%

Esto significa un valor K de 5.

25 La hidrogenación invirtió 50 minutos. Una muestra del mismo aceite hidrogenada bajo las mismas condiciones con un catalizador de igual composición pero que contenía cobre como único metal catalíticamente activo necesitó 125 minutos y dió un valor K de 8.

EJEMPLO 4

30 Se llevó a cabo cierto número de pruebas en presencia de un catalizador $Cu/Mg/SiO_2$ hecho por el método de



316438

1 precipitación en una proporción de 0,1% en peso de cobre
calculado sobre el aceite, añadiéndose pequeñas cantidades
de níquel en forma de un catalizador níquel/guhr:

5 El aceite de soja inicial tenía la siguiente com-
posición de ácidos grasos:

	Acido linolénico	8,0%
	Acido linoleico	49,0%
	Acido oleico	26,0%
	Acido esteárico	4,5%
10	Acido palmítico	12,5%

el valor yodo era de 131,1.

La sobrepresión de hidrógeno era de 5 atmósferas
y la temperatura de 180°C. que, en presencia del níquel -
se elevó a aproximadamente 205°C.

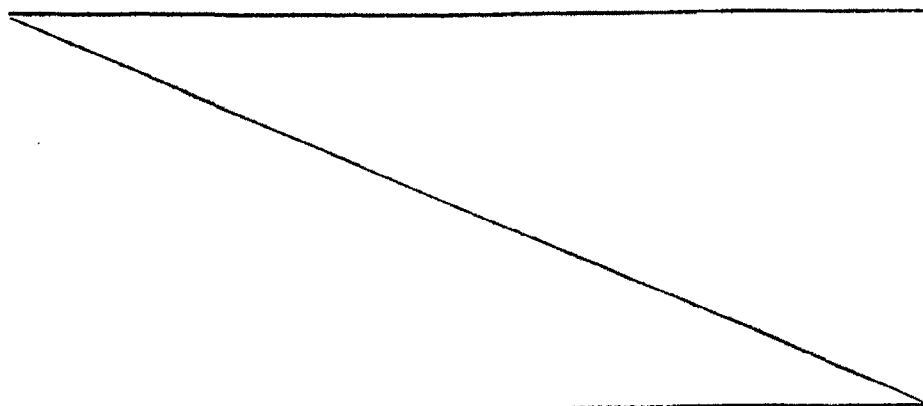
15 Se efectuaron las pruebas en un autoclave que se
cargó con 2,5 kg. de aceite de soja. La circulación gaseosa
ascendió a 250 l H₂/h. Se proveyó al autoclave de un
agitador del tipo turbo, que giraba a una velocidad de 600
r.p.m.

20 La cantidad de níquel añadido varió de 0,001 a
0,01% en peso, calculado sobre el aceite.

Los resultados se relacionan en la siguiente tabla:

25

30





316438

prueba	Ni% añadido	valor yodo	ácido lino- lénico	ácido lino- leico	ácido olei- co	ácido es- teárico.	valor K
1	0,001	112,9	1,5	42,0	38,5	5,0	5
2	nada	112,4	indicios	42,5	39,5	4,5	9
3	0,005	125,7	6,5	45,5	30,0	5,5	2
4	0,005	102,7	2,0	35,0	42,0	9,0	2,5
5	nada	125,7	4,5	50,0	29,5	4,0	8
6	nada	104,2	indicios	36,0	47,5	4,5	6
7	0,01	121,1	5,5	44,5	32,5	5,0	2,5
8	0,01	96,5	2,0	26,0	51,0	9,5	2
9	nada	121,3	2,0	49,0	32,5	4,5	10

La tabla demuestra que si están presentes en el mismo momento tanto un catalizador de níquel como un catalizador de cobre, el valor K es sustancialmente más bajo que cuando el único metal catalíticamente activo es el cobre o cuando se emplea un catalizador de cobre contentivo de níquel en la forma establecida conforme a la presente invención.

EJEMPLO 5

Un aceite de soja pre-refinado caracterizado por los siguientes factores:

contenido de ácidos grasos libres 0,05%
 color (célula 5 1/4" Lovibond) - amarillo 20, rojo 1,1

valor yodo 131,3

tenía una composición en ácidos grasos de:

ácido linolénico 8,0%

316438



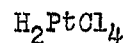
1	ácido linoleico	52,5%
	ácido oleico	24,5%
	ácido esteárico	4,5%
	ácido palmítico	11,0%

5 Se hidrogenó el aceite a una sobrepresión de 3 at
mósferas en presencia de un catalizador obtenido por preci
pitación de compuestos de cobre/platino con carbonato sódico
en presencia de vidrio soluble. Se utilizó una canti--
dad de catalizador equivalente a 0,1% en peso del cobre --
10 calculado sobre el aceite.

Se preparó el catalizador como sigue:

Se preparó una solución A de 420 ml CuSO_4 1,7 N

698 mg de Pt como



15 y 280 ml MgSO_4 1,7 N

Se preparó una solución B consistente en

684 ml de carbonato

sódico 1,7 N

13,3 g de vidrio so

20 luble

21,6% SiO_2 y 8%

Na_2O

y 700 ml de agua.

25 Con una agitación vigorosa a 95°C. se dejaron reaccionar
las soluciones A y B en un recipiente que contenía 1 litro
de agua y 175 ml de 1,7 N Na_2CO_3 durante 2 horas. Se hir
vió la solución durante dos horas, obteniéndose a conti--
nuación el catalizador mediante filtrado de la solución,--
lavado y secado del precipitado. La razón atómica de Cu
30 respecto a Pt en el catalizador fue de 100:1. La tempera
tura de reacción del proceso de hidrogenación era de 135°C.



316438

1 Se continuó la reacción hasta que el valor yodo
hubo caído a 115,3, lo que se consiguió después de 20 mi-
nutos. El producto obtenido se caracterizaba por la si-
5 guiente composición de ácidos grasos determinada por cro-
matografía de gas:

	Acido linolénico	1,5%
	ácido linoleico	45,5%
	ácido oleico	36,0%
	ácido esteárico	4,0%
10	ácido palmítico	12,5%

Esto significa que se alcanzó un valor K de 6.

En un ensayo comparable en que se utilizó un ca-
talizador de igual composición pero con cobre como único
material catalíticamente activo, el tiempo necesario fue
15 de 45 minutos y el valor K obtenido fue de 8.

La mayor parte del ácido 9-12-octadecadienoico
presente se hallaba aún bajo la configuración natural, -
de modo que se obtuvo un producto con un 40% de ácido --
graso esencial (ácido cis,cis-9,12-octadecadienoico). Se
20 trató el producto convenientemente para extraer las tra-
zas de catalizador según descrito en el Ejemplo 1.

EJEMPLO 6

Bajo las mismas condiciones que en el Ejemplo 5,
se trató un aceite de soja pre-refinado utilizando un ca-
25 talizador en el que el metal consistía en cobre y pala-
dio. Cuando el valor del yodo hubo descendido a 115,6 -
después de 15 minutos de reacción, se detuvo ésta. El -
catalizador se constituyó como en el Ejemplo 5, excepto
el hecho de que, el platino, se sustituyó por 382 mg de
30 Pd en forma de PdCl₂. La cantidad de paladio respecto a ,

316438



1 En el catalizador, la razón atómica Cu:Ni fue de aproximadamente 200:1, específicamente 100:0,17.

Un aceite de soja pre-refinado de un valor yodo de 131,3 se hidrogenó a una sobrepresión de 5 atmósferas y a 185°C. en presencia de una cantidad de catalizador que dió 0,1% de cobre basado sobre el peso del aceite, hasta que el valor yodo hubo bajado a 116,4. Esto invirtió 15 minutos. Las composiciones de ácidos grasos originales y finales del aceite fueron las siguientes:

10	<u>Acido</u>	<u>Original</u>	<u>Final</u>
	Linolénico	8,0	1,0
	Linoleico	52,5	46,5
	Oleico	24,5	37,0
	Estearico	4,0	4,0
15	Palmítico	11,0	11,0

Estas cifras indican que se obtuvo un valor K de 8.

En un ensayo comparable en el que, sin embargo, el cobre fue el único metal catalíticamente activo, se requirió un tiempo de hidrogenación de 65 minutos y el valor K fue de 8,5

Como queda indicado, con níquel como elemento altamente activo, se obtienen útiles resultados con proporciones atómicas de Ni:Cu tan bajas como 1:500 o incluso 1:1000 y tan altas como 1:20. Con proporciones algo más elevadas puede efectuarse incluso una hidrogenación más rápida pero con una selectividad linoleica algo inferior, y resulta preferible emplear catalizadores en los que aproximadamente de 0,1 a 5% (especialmente de 0,5 a 5%) del metal activo esté constituido por níquel, pero incluso llegando a 30% de níquel en el catalizador se han obtenido

316438



1 valores K de hasta 5, con actividades más de 3 veces superiores a las obtenibles con catalizadores comparables de cobre libres de níquel.

5 Cuando se sustituye el níquel por un metal catalítico aún más activo, tal como el platino o el paladio, puede decrecer correspondientemente la proporción incorporada y se han obtenido resultados útiles con catalizadores en los que el metal activo se compone de 0,04 a 5% de un metal noble del Grupo VIII, especialmente platino
10 o paladio, siendo el resto cobre.

Según se ha indicado más arriba, el metal más activo debe formar parte del catalizador, es decir, debe combinarse estructuralmente con el cobre. Una mera mezcla de un catalizador de cobre con un catalizador más activo de una hidrogenación más rápida, pero sin la selectividad deseada.
15

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

- REIVINDICACIONES -

20 1. Un procedimiento para hidrogenar selectivamente aceites que contienen ácido linoleico además de -- ácidos grasos más acusadamente insaturados, que permite obtener mejores propiedades de conservación, caracterizado por el hecho de que se hidrogenan los aceites a una
25 elevada temperatura en presencia de un catalizador de hidrogenación en el que el material activo se compone de -- cobre hasta un grado de por lo menos 70% en peso, en combinación estructural con un metal que es más acusadamente activo que el cobre, presente en un grado suficiente
30 para aumentar sensiblemente el grado de hidrogenación --



316438

1 del catalizador, hasta que el contenido de ácidos grasos
más acusadamente insaturados ha quedado reducido, al tiem
po que se conserva por lo menos un 40% del contenido ori-
ginal de ácido linoleico, después de lo cual se libera --
5 sensiblemente el aceite hidrogenado de toda traza de cata-
lizador.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado por el hecho de que el metal más activo es un
metal del Grupo VIII de la Tabla Periódica.

10 3. Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado por el hecho de que el metal más activo es el
níquel, presente en un grado de 0,1 a 5% del peso total -
del metal catalíticamente activo.

15 4. Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado por el hecho de que el metal más activo es un
metal noble del Grupo VIII, presente en un grado de 0,01
a 5% del peso total del metal catalíticamente activo.

20 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1-4,
caracterizado por el hecho de que el catalizador se prepa-
ra co-precipitando compuestos reducibles del metal más ac-
tivo y de cobre, de las soluciones, mediante reactivos --
alcalinos.

25 6. Procedimiento según la reivindicación 5, ca-
racterizado por el hecho de que durante la precipitación
se halla presente un material vehículo, con lo que se ob-
tiene un catalizador sobre soporte.

30 7. Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado por el hecho de producirse un catalizador im-
pregnando un soporte adecuado con soluciones acuosas de -
compuestos reducibles de cobre y del metal más acusadamen



316438

1 te activo, y secando el material impregnado.

5 8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se efectúa la hidrogenación a una temperatura de 150-225°C. utilizando tal cantidad de catalizador que se halla presente de un 0,05 a un 3% de cobre calculado sobre la cantidad de aceite que se trata de hidrogenar.

10 9. Procedimiento según las reivindicaciones 1-8, caracterizado por el hecho de que el aceite se trata en una condición en la que el mismo contiene no más del 0,04% en peso de humedad.

15 10. Procedimiento según las reivindicaciones 1-9, caracterizado por el hecho de que el aceite a hidrogenar ha sido sometido a un tratamiento de desengomado.

20 11. Procedimiento según las reivindicaciones 1-10, caracterizado por el hecho de que el aceite que se trata de hidrogenar ha sido sometido a un tratamiento alcalino, después de lo cual contiene no más del 0,8% de ácidos grasos libres.

25 12. Procedimiento según las reivindicaciones 1-11, caracterizado por el hecho de que el aceite que se trata de hidrogenar ha sido sometido a un tratamiento de blanqueo o decoloración.

30 13. Procedimiento según las reivindicaciones 1-12, caracterizado por el hecho de que, después de la fase de hidrogenación, el aceite es inmediatamente liberado del grueso del catalizador, mediante filtración con exclusión de aire y/o a una temperatura no superior a 100°C, después de lo cual se lava con una solución acuosa de un ácido de constante disociación para el primer átomo de hidrógeno



316438

1 en no menos de 10^{-3} y/o un agente constitutivo de comple-
jo metálico, a fin de reducir el contenido de cobre del -
aceite a menos de 0,1 parte por millón.

5 14. Procedimiento según las reivindicaciones 1-
13, caracterizado por el hecho de continuarse la hidroge-
nación hasta que el contenido de ácidos grasos más acusa-
damente insaturados queda reducido a un 25-5% del conteni-
do original, al tiempo que conserva el 80-60% del conteni-
do original de ácido linoleico.

10 15. Procedimiento según las reivindicaciones 1-
14, caracterizado por el hecho de aplicarse el procedi- -
miento al aceite de soja.

15 16. Procedimiento según la reivindicación 15, -
caracterizado por el hecho de detenerse el proceso cuando
el valor de yodo del aceite ha disminuído de 5 a 30 unida-
des.

20 17. Se reivindica por último como objeto sobre
el que ha de recaer la Patente de Invención que se solici-
ta: " UN PROCEDIMIENTO PARA HIDROGENAR SELECTIVAMENTE - -
ACEITES QUE CONTIENEN ACIDO LINOLEICO ".

Todo conforme se describe y reivindica en la pre-
sente Memoria que consta de veintiocho páginas mecanogra-
fiadas.

25 Madrid, 12 de agosto 1965

ALFONSO UNGRIA

P.p.

30