

AB.

Caso 41-123

325192



325192

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

a favor de

NIKKI KAGAKU KABUSHIKI KAISHA, de nacionalidad japonesa, domiciliado en No. 8, 2-chome, Ote-machi, Chiyo-da-ku, TOKYO (Japón)

por:

"Procedimiento de preparación de un aceite graso endurecido comestible, de bajo punto de fusión"

M e m o r i a d e s c r i p t i v a

El presente invento se refiere a un procedimiento de preparación de un aceite endurecido comestible de bajo punto de fusión.

325192



Un procedimiento conocido de hidrogenación selectiva de aceites grasos consiste en hidrogenar los ésteres o los aceites grasos que contienen ácidos más insaturados que el linoleico, a una presión de hidrógeno comprendido entre la normal y otras inferiores a 10 atm., con ayuda del catalizador de óxido de cobre-cromo-manganeso (catalizador de hidrogenación ya conocido), que se prepara calentando a unos 350°C, después de lavar y secar, el precipitado que se forma por adición de amoníaco acuoso a una solución de sal de cromo, sal de manganeso y sal de cobre; y en hidrogenar los ácidos muy insaturados a la fase de ácido oleico. Según los resultados de un examen cuidadoso, efectuado por la solicitante, del poder de hidrogenación selectiva del catalizador descrito, se ha comprobado que, al hidrogenar el aceite de algodón constituido por ácido linoleico, ácido oleico y ácido esteárico, era inevitable la formación de una pequeña cantidad de ácido graso saturado en el aceite hidrogenado obtenido, por ser aún insuficiente la selectividad del catalizador; este detalle se ilustra en los ejemplos insertos más adelante.

La solicitante se ha dedicado entonces a investigaciones muy profundas sobre las relaciones que existen entre el estado de combinación de los óxidos metálicos del catalizador y la selectividad, con propósito de mejorar esta última, y ha comprobado que el óxido de cobre-cromo-manganeso preparado conforme al procedimiento conocido antes citado se componía de CuO y CuCr_2O_4 en combinación con manganeso. La solicitante ha comprobado además que utilizando un nuevo catalizador, constituido principalmente por CuCr_2O_4 en combinación con manganeso, y preparado por

325192



5 eliminación cuidadosa en lo posible, tratando el catalizador que contiene el CuO con ácido o álcali, o transformando el CuO insoluble en agua en cromato cuproso hidrosoluble ($\text{CuCr}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), por reacción de CrO_3 y CuO , la formación de ácido saturado en el producto final se hacía casi insignificante, el contenido en ácido linoleico disminuía mucho, y se obtenía un aceite endurecido de bajo punto de fusión, con mejor estabilidad que los aceites preparados utilizando el catalizador clásico.

10

Posteriormente, en la preparación de aceites endurecidos de bajo punto de fusión, se ha visto que conviene además disminuir la cantidad de isómeros "trans" de los ácidos grasos insaturados que se formaban al hidrogenar. Cuando la parte más importante de los ácidos grasos insaturados es ácido oleico, como en el aceite de rorcual, el catalizador cuproso, en contraste con el de níquel, no provoca esteroisomerización del ácido oleico en una forma "trans", y las cantidades de isómeros "trans" del ácido oleico halladas en el producto endurecido son sumamente pequeñas; mientras que en el caso del aceite de algodón, que contiene en gran cantidad ácido linoleico, es notable la proporción de ácido oleico "trans" que se forma al hidrogenar ácido linoleico a ácido oleico.

15

20

25 Al proseguir sus investigaciones, relativas ahora a una menor transformación de ácido oleico en isómeros "trans" la solicitante ha comprobado que el óxido de cobre-cromo-manganeso seguía reteniendo, aún después de lavado minucioso con agua caliente, substancias ácidas cuya presencia era una de las causas de la formación de estereoisómero.

30



Se ha visto entonces que disminuía mucho la cantidad de isómeros "trans" de ácido oleico formados al hidrogenar, utilizando el catalizador del presente invento, que se prepara por eliminación máxima posible de CuO ,
5 sometido a neutralización con una solución alcalina de hidróxido de bario, de magnesio o de calcio, o a un tratamiento con solución de sal de plomo o sal de cadmio, a fin de fijar las substancias ácidas en estado insoluble en agua, o finalmente, utilizando el catalizador del invento
10 acompañado de una pequeña cantidad de jabones metálicos, de plomo o de cadmio.

También ha comprobado que la actividad y la selectividad del catalizador sometido a neutralización no eran inferiores a las del catalizador antes de ser neutralizado.
15

El presente invento concierne en consecuencia a un procedimiento para obtener un aceite endurecido comestible de bajo punto de fusión y muy estable. Los objetos y las ventajas del invento se consiguen con ayuda
20 de un nuevo catalizador de óxido de cobre-cromo-manganeso que se compone principalmente de CuCr_2O_4 , y que se prepara eliminando en lo posible el contenido en CuO del óxido de cobre-cromo-manganeso clásico, mediante tratamiento de este óxido con ácido o álcali, o con CrO_3 , a
25 fin de transformar el CuO insoluble en agua en un compuesto hidrosoluble, seguido de lavado con agua. El invento se propone además disminuir la cantidad de isómeros "trans" de ácido oleico formados al hidrogenar, mediante el empleo como catalizador, en caso necesario, del antes descrito,
30 pero sometido a un tratamiento suplementario con

325 192



5 solución acuosa de hidróxido de bario, de calcio o de magnesio, o con solución acuosa de sal de plomo o sal de cadmio, a fin de neutralizar las substancias ácidas contenidas en el catalizador, o bien utilizando el nuevo catalizador en unión de una pequeña cantidad de jabones metálicos de plomo o de cadmio.

10 La solicitante ha descubierto asimismo que la mayor parte del colesterol que se encuentra en cantidad muy apreciable en aceites de animales marinos, como el de rorqual y los de pescados, se transforma en colestenoa al utilizar un catalizador cuproso como el del invento, en oposición a lo que ocurre cuando se emplea un catalizador con níquel. Es sabido que el colesterol constituye en su origen un problema bioquímico, y que se considera como causa
15 de una presión sanguínea elevada cuando el cuerpo humano lo absorbe en gran cantidad. En cambio, la colestenoa se estima inofensiva, porque el organismo humano no la absorbe. Se observará pues, que los aceites comestibles endurcidos de este invento poseen la ventaja de disminuir en
20 medida muy grande los riesgos de presión sanguínea elevada (hipertensión) observados anteriormente, aún absorbiéndolos en gran cantidad.

Los ejemplos siguientes ilustran el invento, pero sin limitar su alcance.

25 EJEMPLO 1º

En una solución de 0,55 mol de bicromato de sodio en agua destilada, se añade una solución acuosa de amoniaco a 28% que contiene 2 moles de amoniaco, diluida de modo que el volumen final sea de 1 litro; a continuación se
30 agrega 1 litro de agua destilada con 1 mol de sulfato de

325192



cobre y 0,1 mol de sulfato de manganeso, gota a gota y agitando. El precipitado que se forma se lava con agua, se seca, se pulveriza y se calcina a 350°C. Este es el producto A, que seguidamente se trata con amoniaco diluido con agua a 1:2, a razón de diez veces el volumen del precipitado, y después se lava con agua y se seca. Este es el producto B. Se trata del mismo modo el producto A con 10% de ácido acético, y lo obtenido es el producto C. Se trata también de igual modo el producto A con ácido clorhídrico diluido a 1:1, y da el producto D. Finalmente, se trata el producto A con cantidad suficiente de una solución acuosa de ácido crómico, para transformar el CuO que contiene en $CuCr_2O_7$, y se lava cuidadosamente con agua caliente después de la reacción del CuO y del CrO_3 ; este es el producto E. La tabla siguiente muestra la relación molar entre CuO y $CuCr_2O_4$ en los productos A, B, C, D y E.

	Relación $CuO/CuCr_2O_4$
20 A (producto normal)	0,97
B (tratado con agua amoniacal)	0,86
C (tratado con ácido acético)	0,71
D (tratado con ácido clorhídrico)	0,29
E (tratado con ácido crómico, y lavado luego con agua caliente)	≠
25 ≠ El contenido en CuO no es perceptible al análisis por difracción de rayos X.	

EJEMPLO 2º

Se hidrogena aceite de algodón utilizando los catalizadores A, B, C y D del ejemplo 1º, en las condiciones que siguen:

325192



Condiciones de hidrogenación: Muestra, 100g; catalizador, 2 g; presión de hidrógeno, 1 atm; temperatura, 200°C; duración, 180 min; velocidad de la aleta del agitador, 850 rpm.

5 Los resultados de estos ensayos se resumen en la tabla siguiente:

Composición del aceite de algodón hidrogenado

Catalizador	Punto de fusión °C	Indice de yodo	Acidos saturados (%)	Acido oleico (%)	Acido linoleico (%)	Selectividad (%) ^x
Ninguno . . .	-	115,06	23,33	24,19	52,48	-
A . . .	-	74,67	26,03	61,30	12,67	90
B . . .	34,6	68,32	24,96	70,69	4,35	99
C . . .	34,1	69,47	24,12	72,03	3,85	100
D . . .	33,5	68,96	23,54	72,81	3,65	100

^x La selectividad se calcula por la fórmula que sigue:

$$\frac{\text{Acido oleico producido}}{\text{Acido linoleico hidrogenado}} \times 100.$$

20 Como se puede comprobar en la tabla anterior, la selectividad es de 90 para A, y de 99-100 para B, C y D. Además, el contenido en ácido linoleico disminuye claramente con cualquiera de estos últimos catalizadores, en comparación con A. En otro ensayo, utilizando 5 g del catalizador

25 A, en iguales condiciones de hidrogenación por lo demás, el contenido en ácido linoleico descendió a 4,6% en el aceite hidrogenado, con un punto de fusión de 36,4°C, netamente superior a los de los aceites hidrogenados con B, C y D.

EJEMPLO 3º

30 El cuerpo graso tratado en este ensayo es aceite de

325192



rorcual del Océano Antártico, y el catalizador es el D
tratado con una solución acuosa de hidróxido de bario.
El aceite de rorcual tiene un índice de yodo de 106,4,
olor a pescado, y un contenido en ácidos muy insaturados
5 que se indica a continuación; diénicos, 3,6%; triénicos,
3,1%; tetraénicos, 3,9%; pentaénicos, 4,3%; hexaénicos,
2,1%.

Cuando se utiliza una muestra de 100 g y 2 g de ca-
talizador con 40 minutos de reacción, en iguales condicio-
10 nes de hidrogenación, por lo demás, que en el ejemplo 2º,
el aceite hidrogenado obtenido posee un punto de fusión de
18,5°C, un índice de yodo de 75,4, y 0,2% de ácido diénico.
No contiene ácido graso muy insaturado, como los ácidos
triénicos; constituye un aceite comestible endurecido, muy
15 estable, con bajo punto de fusión y en él ha desaparecido
todo olor que recuerde el de pescado. En otro ensayo, en
el que se utilizó el catalizador E tratado como D, se obtu-
vieron buenos resultados, prácticamente los mismos que con
el catalizador D tratado nuevamente.

20 EJEMPLO 4º

Se hidrogena aceite de algodón en las mismas condicio-
nes del ejemplo 1º, pero empleando un catalizador compues-
to de 2 g del C con 0,1 g del jabón metálico que se indica
en la siguiente tabla con los resultados de la operación.

25

Jabón metálico	Índice de yodo	Selectividad (%)	Cantidad de forma "trans" producida (%)
Ninguno	68,96	100	30,3
Jabón de plomo	66,19	98	22,4
Jabón de cadmio	66,67	98	24,0

325192



Estos resultados muestran claramente que, añadiendo un jabón metálico, como uno de plomo o de cadmio, al catalizador C, disminuyen bastante las cantidades de isómeros "trans" del ácido oleico formadas sin perjuicio para la actividad y la selectividad del catalizador.

N O T A

Se reivindica como objeto de esta patente:

1. Procedimiento de preparación de un aceite graso comestible endurecido, de bajo punto de fusión y de estabilidad superior, por hidrogenación catalítica de un aceite graso; caracterizado porque se emplea un catalizador de óxido de cobre-cromo-manganeso privado en lo posible de CuO libre.
2. Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el catalizador se prepara añadiendo amoníaco a una solución que contiene una sal de cromo, una sal de manganeso y una sal de cobre, a fin de obtener un precipitado de óxido de cobre-cromo-manganeso; calentando este precipitado de óxido de cobre-cromo-manganeso; a unos 350°C , después de lavarlo y secarlo; y tratando el precipitado calcinado con solución de un ácido, de un álcali o de ácido crómico a fin de eliminar el CuO libre contenido en el mismo.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizado porque se trata además el óxido de cobre-cromo-manganeso despojado de CuO libre con una solución acuosa de óxido de bario, hidróxido de calcio o hidróxido de magnesio a fin de neutralizar las sustancias ácidas contenidas en el catalizador.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones

25



325192

5 ciones precedentes, caracterizado porque se trata además el óxido de cobre-cromo-manganeso, despojado de CuO libre, con una solución acuosa de sal de plomo o de sal de cadmio a fin de fijar las sustancias ácidas contenidas en el catalizador en estado de insolubilidad en agua.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se utiliza con el catalizador una pequeña cantidad de jabones metálicos de plomo o de cadmio.

10 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el aceite hidrogenado es el de rorcual.

7.- Procedimiento de preparación de un aceite graso endurecido comestible, de bajo punto de fusión.

Esta memoria consta de diez páginas escritas por una sola cara.

25 MAR 1935

BARCELONA,

P. n.

