

328067

17



328067

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un a

## PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: UNILEVER N.V.

RESIDENCIA: Museumpark 1, ROTTERDAM

HOLANDA

ENUNCIADO: " UN PROCEDIMIENTO DE VARIAS FASES PARA  
LA HIDROGENACION CATALITICA DE ACEITES  
CON CONTENIDO DE ESTERES DE ACIDOS GRA-  
SOS NO SATURADOS".

Prioridad: Patente ----- n.º ----- del -----

R/G.



1  
  
  
  
5  
  
  
  
10  
  
  
  
15  
  
  
  
20  
  
  
  
25  
  
  
  
30

El invento se refiera a la hidrogenación catalítica de compuestos de ácidos grasos no saturados, en especial de aceites destinados a la rama de la alimentación, que contienen varios radicales de ácidos grasos no saturados, mediante el tratamiento de dichos compuestos con hidrógeno en presencia de un catalizador, a temperatura elevada.

Conforme a los procedimientos conocidos, la hidrogenación de aceites no saturados se realiza mediante el tratamiento de los mismos con hidrógeno en presencia de un catalizador, a una temperatura de aproximadamente 180° C. La reacción principal que con ello tiene lugar, puede estar acompañada también por reacciones de isomerización, que comprenden desplazamientos de enlaces dobles y cis-trans-isomerización. También estas reacciones secundarias influyen sobre las propiedades físicas sobre, todo sobre el comportamiento de fusión. De acuerdo con las propiedades físicas deseadas, son estas reacciones secundarias, por lo tanto, más o menos deseables.

La forma en que se comportan las grasas en su fusión, se caracteriza usualmente, entre otras cosas, por la curva de dilatación. Frecuentemente se desea en círculos consumidores una grasa o un producto con contenido de grasa, que estén caracterizados por una curva rápida de dilatación, debido a que tales grasas o productos con contenido de grasa funden rápidamente, por lo que resultan muy apropiados en calidad de componente para influir sobre el comportamiento de fusión y de ablandamiento de grasas compuestas. Por el procedimiento de hidrogenación mencionado, con la temperatura de reacción de aproximadamente 180° C, no es difícil obtener tales grasas, si de cuida de observar condiciones de

328067 11



1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

endurecimiento selectivas. El perito en la materia conoce bien los factores que hacen posible la puesta en práctica selectiva de procesos de hidrogenación (véase, por ejemplo Alton E. Bailey, Industrial Oil and Fat Products, 2ª edición (Nueva York 1951), página 681 y siguientes; H.I. Waterman, Hydrogenation of Fatty oils (Nueva York, Londres, Amsterdam 1951) página 168 y siguientes; R.R. Allen, Journal of the American Oil Chemists'Soc. 37.521 (1960; C.H. Riesz y H. S. Weber, Journal of the American Oil Chemists'Soc.41, 380; 400; 464; (1964).

Ahora bien, se ha podido comprobar que en condiciones de hidrogenación que son apropiadas para la producción de grasas con curva rápida de dilatación, especialmente a las temperaturas elevadas empleadas hasta ahora para la hidrogenación selectiva, no pueden evitarse con seguridad suficiente reacciones secundarias irreversibles, que repercuten en la formación de indeseables compuestos cíclicos a partir de ácidos grasos no saturados múltiplemente.

El objetivo del presente invento es ahora el proporcionar un procedimiento de endurecimiento que, incluso empleando productos de partida varias veces sin saturar, proporcione aceites hidrogenados, que prácticamente estén exentos de indeseables productos cíclicos, pero que sobre todo se diferencien lo menos posible, en cuanto a curva rápida de dilatación, de los aceites hidrogenados con curva rápida de dilatación, obtenidos de la manera conocida, mediante hidrogenación selectiva y a temperaturas de aproximadamente 180°.

Por curva rápida de dilatación se entiende en el presente invento una curva, en la que la diferencia entre las

328067<sup>17</sup>



1

dilataciones a 20° C y 30° C ( $D_{20}$  - $D_{30}$ ), determinadas conforme a Boekenoogen, "Analysis and Characterization of Oils, Fats and Products", Londres, Nueva York, Sydney, volumen 1, pág. 144 (1964), asciende a por lo menos 300 para un producto

5

final con un punto de fusión de entre 35 y 40°C.

De acuerdo con un procedimiento más antiguo, que no forma parte del estado actual de la técnica, se puede conseguir este objetivo, o sea, la obtención de una grasa hidrogenada con una curva rápida de dilatación, ampliamente exenta de compuestos cíclicos, a partir de sustancias varias veces no saturadas y mediante hidrogenación selectiva por el hecho de que la hidrogenación se lleva a cabo en al menos dos fases consecutivas, manteniéndose la temperatura de la reacción en la fase primera por debajo de 150°C, y en la fase segunda, por encima de 150°C. Los aceites y grasas obtenidos por este procedimiento, no solamente poseen la deseada curva rápida de dilatación, sino que también están prácticamente exentos de compuestos cíclicos, es decir, que tales compuestos cíclicos no pueden ser comprobados con seguridad en el producto hidrogenado con ayuda de los procedimientos de análisis conocidos.

10

15

20

25

El objetivo del presente invento estriba en proporcionar un procedimiento de hidrogenación, que no solamente garantice una curva de dilatación del producto del procedimiento tan rápida como la conseguida con el mencionado procedimiento más antiguo, no conocido, sino que además permita obtener un producto, cuyo contenido de compuestos cíclicos esté con seguridad muy por debajo del límite comprobable con ayuda de todos los métodos de análisis conocidos.

30

Conforme al invento se alcanzan estos objetivos, por

328067<sup>17</sup>



1

el hecho de que la hidrogenación se lleva a cabo de manera continua bajo condiciones selectivas, en al menos dos fases de procedimiento consecutivas, de manera que la temperatura en la fase primera se mantiene más baja que en la segunda, no sobrepasándose en ambas fases una temperatura de aproximadamente 150° C.

5

10

La duración de la fase primera se elige al menos lo suficientemente prolongada, para que en ella la disminución del índice de yodo ascienda a 0,001 veces, con preferencia a 0,002 veces al cuadrado del índice de yodo de partida.

15

Preferentemente, y mediante la elección adecuada en esta fase de las condiciones de trabajo, en especial de la presión del hidrógeno, la intensidad de agitado, la clase de catalizador y la cantidad de éste, se cuida de que la velocidad de la hidrogenación sea tan alta, que la mencionada disminución del índice de yodo del aceite a tratar en por lo menos 0,001 veces, con preferencia en 0,002 veces del cuadrado del índice de yodo de partida, tenga lugar en un lapso de tiempo de a lo sumo dos horas.

20

A continuación se prosigue la hidrogenación a una temperatura más alta, pero que asimismo no sobrepase aproximadamente 150°C, y asimismo en condiciones selectivas, hasta llegar a obtenerse las propiedades físicas deseadas, sobre todo el punto de fusión deseado de la grasa.

25

Para el procedimiento conforme al invento se requieren catalizadores en sí conocidos, que garanticen que la hidrogenación discurra en las condiciones selectivas mencionadas.

30

Así, por ejemplo, son muy apropiados catalizadores que contengan níquel. Preferentemente se emplea en la fase primera un catalizador con contenido de níquel, que esté paracial

328067



1 mente inactivado. Son adecuados para este fin catalizadores  
que, debido a una utilización prolongada, han perdido ya  
parte de su actividad, si bien preferentemente se ajusta la  
disminución de la actividad, de la manera en si conocida,  
5 mediante azufrado dosificado del catalizador.

La cantidad de catalizador empleado, depende de la  
activada de éste y puede oscilar, por ejemplo, entre 0,05 y  
1 % en peso de níquel, con relación al aceite.

La selectividad se ensaya de la manera siguiente:

10 150 g de aceite de soja neutralizado, blanqueado con  
2% de tierra activa en el vacío durante 30 minutos a 90° C,  
se vierten en un recipiente cilíndrico de hidrogenación con  
sistente en metal, que está provisto de un agitador mecáni-  
co de paletas. Se agrega al aceite el catalizador a ensa-  
15 yar, en una contracción tal, que proporcione una concentra-  
ción de 0,1 % de níquel en el aceite. La mezcla se calien-  
ta en el transcurso de aproximadamente 5 minutos a un tem-  
peratura de 120° C, mientras se hace pasar nitrógeno puro  
a través del aceite. Una vez que se ha alcanzado esta tem-  
20 peratura, se interrumpe la corriente de nitrógeno y se hace  
pasar hidrógeno electrolítico puro a través del aceite, a  
una velocidad de 150 litros de hidrógeno a la hora. El a-  
gitador es hecho funcionar a 1300 r.p.m. Se prosigue la  
hidrogenación, hasta alcanzarse un punto de fusión de 37° C  
25 (la reacción se observa convenientemente por medio de la  
determinación del índice de refracción), Una disminución  
del  $n_D^{65}$  de aproximadamente  $70 \times 10^{-4}$ , proporciona aproxi-  
madamente un producto con un punto de fusión de 37° C. Des-  
pués se determinan las dilataciones conforme a Boekenoggen  
30 y cuando  $D_{20} - D_{30}$  asciende por lo menos a 300, es satisfac-

328067 17



1

toria la selectividad de la hidrogenación o del catalizador de hidrogenación, en el sentido del presente invento.

5

La combinación de presión de hidrógeno, intensidad de agitado y cantidad de catalizador, a aplicar en la fase primera para el procedimiento selectivo de hidrogenación conforme al invento, tiene por objeto el asegurar en lo posible que se evite una escasez de hidrógeno en la superficie del catalizador, puesto que ésto es esencial para el objetivo conforme al invento. Un límite superior de la temperatura de 150° C en todas las fases de la hidrogenación está indicado, porque para una cantidad determinada de catalizador las temperaturas de hidrogenación superiores a 150° C requerirían presiones de hidrógeno e intensidades de agitado que resultarían poco atractivas para la práctica. Por otra parte, una reducción de la temperatura, en condiciones por lo demás iguales, resulta favorable para evitar una escasez de hidrógeno en la superficie del catalizador, por lo que son ventajosas temperaturas inferiores a 150° C. Un límite inferior de la temperatura para la puesta en práctica del procedimiento conforme al invento viene dado, por lo tanto, sustancialmente por el hecho de que también a esta temperatura se consiga todavía una selectividad suficiente.

10

15

20

25

La presión del hidrógeno puede ser variada, como es sabido incluso en procedimientos de hidrogenación continuamente selectivos, dentro de amplios límites, por ejemplo, entre 1 y aproximadamente 20 atmósferas. Por lo general se suele preferir una presión de hidrógeno de 1 a 3 atmósferas

30

De un procedimiento conocido de endurecimiento (patente francesa nº 1.369.359), que aplica continuamente una

328067 17

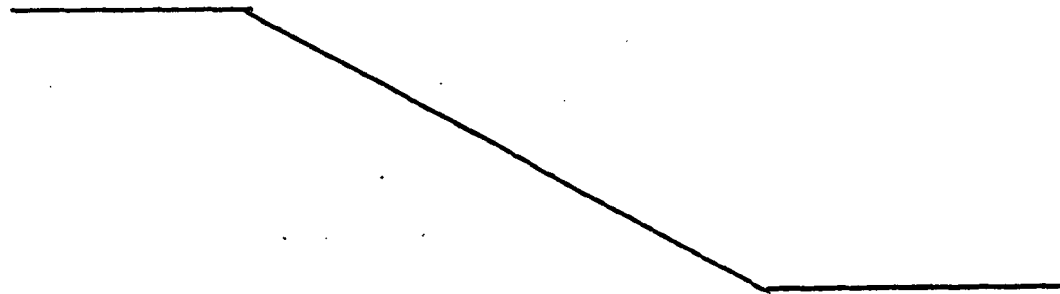


1  
  
  
5  
  
  
10  
  
  
15  
  
  
20  
  
  
25  
  
  
30

temperatura de hidrogenación comprendida en la gama conforme al invento, se diferencia el procedimiento según el presente invento, por el hecho de que en la fase primera se trabaja a una temperatura inferior a la de la segunda, con lo que basta un tiempo de tratamiento sustancialmente mas corto, que cuando se trabaja continuamente a la misma temperatura, tal como ocurre en los procedimientos conocidos, a pesar de lo cual queda garantizada la exención total de indeseables compuestos cíclicos en el producto obtenido.

La diferencia esencial con relación a otro procedimiento conocido (patente estadounidense nº 2.814.633), que lleva a cabo la hidrogenación en dos fases sucesivas y mantiene la temperatura en la fase segunda mas alta que en la primera, estando ambas temperaturas comprendidas en la gama conforme al invento, estriba en que, de acuerdo con el invento, se trabaja en ambas fases en condiciones selectivas. Unicamente con ello se puede garantizar la otra ventaja del procedimiento según el invento, consistente en una curva rápida de dilatación del producto obtenido por este procedimiento.

El procedimiento conforme al invento será explicado a continuación a base de ejemplos de realización, cuyas características esenciales han sido recopiladas en la tabla siguiente:



328067

(1)

1 Ejemplo  
 No Ejemplo  
 Acetite des-  
 tinado a la hi-  
 drogeneración

Indice de  
 yodo de  
 este acei-  
 te

Cuadrado  
 de dicho  
 indice  
 de parti-  
 da

Cantidad de  
 catalizador,  
 expresada  
 en % de ni-  
 quel, con re-  
 lación al  
 aceite

Contenido de  
 azufre del  
 catalizador,  
 expresado en  
 %, con rela-  
 ción al níquel

Temperatura du-  
 rante la fase  
 primera de la  
 hidrogenación  
 °C

1	Acetite de so- ja prerrefina- do	134	17956	0,1	3	100
2	" "	"	"	"	"	120
3	" "	"	"	"	0	100
4	Acetite de pescado	190	36100	1,0	3	100

15

20

25

30



328067

(1) Continuación

Ejemplo No	Duración de la fase primera de la hidrogenación, minutos	Temperatura durante la fase segunda de la hidrogenación °C	Duración de la fase segunda de la hidrogenación, minutos	Punto de fusión de la grasa hidrogenada, °C	Índice de yodo de la grasa hidrogenada	% de trans-ácidos contenidos en la grasa hidrogenada (expresado como ácido eláidico)	Dilatación a 20° C a 30° C
1	74	120	30	38,5	75,1	35	750 440
2	30	140	15	38,5	70,3	40	1040 600
3	44	120	25	37	71,2	28	645 345
4	63	120	45	37,5	79,0	51	865 505



30

25

20

15

10

5

1



1            En todos los cuatro ejemplos se trata de una hidrogenación selectiva. En todos los cuatro casos se trabajó en un  
matraz de endurecimiento Norman, con una presión de hidrógeno de 1 atmósfera, a 1020 r.p.m., y con un consumo de hidrógeno de 150 litros a la hora, siendo hidrogenados en cada caso 450 g de aceite. Se empleó un catalizador de níquel.

5  
10            El procedimiento conforme al invento es apropiado para la hidrogenación de los aceites más diversos; por ejemplo, aceite de girasol, aceite de alazor, aceite de algodón y similares. Estos aceites contienen ácidos grasos con mas de un enlace doble olefínico. El procedimiento es especialmente favorable para la hidrogenación de aceites con componentes que contengan mas de dos enlaces dobles olefínicos, tales como aceite de pescado, aceite de hígado de bacalao, aceite de soja, aceite de nabina, etc. Naturalmente es también apropiado el procedimiento para mezclas cualesquiera de los aceites citados y similares.

15  
20            Los productos de hidrogenación obtenidos por el procedimiento conforme al invento, pueden ser empleados para la fabricación de margarinas, grasas para freír y otros productos grasos, apropiados para la alimentación humana. Resultan especialmente apropiados para la fabricación de margarinas.

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

-REIVINDICACIONES-

30            1.) Un procedimiento de varias fases para la hidrogenación catalítica de aceites con contenido de ésteres de ácidos grasos no saturados, a temperaturas no superiores a 150°C, manteniéndose la temperatura en la fase primera por

328067



1        debajo a la de las fases siguientes de la hidrogenación, ca-  
racterizado porque en todas las fases se trabaja continuamen-  
te en condiciones selectivas.

5        2.) Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación  
1, caracterizado porque la temperatura de la hidrogenación  
no se eleva hasta que el índice de yodo no ha descendido en  
0,001, preferentemente en 0,002 veces del cuadrado del índi-  
ce de yodo de partida.

10        3.) Un procedimiento de acuerdo con las reivindica-  
ciones 1-2, caracterizado porque la temperatura en la fase  
primera se ajusta de tal modo a la actividad del cataliza-  
dor y a la oferta de hidrógeno, que en esta primera fase se  
mantenga una velocidad de hidrogenación, que corresponde a una  
disminución del índice de yodo inicial en por lo menos 0,001  
15        veces, preferentemente 0,002 veces el cuadrado de dicho ín-  
dice de yodo, en el transcurso de un lapso de tiempo de a  
lo sumo 2 horas.

20        4.) Un procedimiento de acuerdo con las reivindicacio-  
nes 1 - 3, caracterizado porque en la fase segunda se man-  
tiene una temperatura de 120-150°C.

25        5.) Un procedimiento de acuerdo con las reivindicacio-  
nes 1 - 4, caracterizado porque al menos en la fase primera  
se emplea un catalizador de níquel parcialmente inactivado,  
que preferentemente contiene azufre.

30        6.) Se reivindica por último como objeto sobre el que  
ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:

"UN PROCEDIMIENTO DE VARIAS FASES PARA LA HIDROGENACION CA-  
TALITICA DE ACEITES CON CONTENIDO DE ESTERES DE ACIDOS GRA-  
SAS NO SATURADOS".

328067



1

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

5

Madrid, 17 de junio 1.966

BERNARDO UNGRIA  
p.p.

10

15

20

25

30