

436494

Int. Cl. ² : CMC, B01J
PATENTE DE INVENCION
H 50 071.-Cas 21

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA HIDROGENACION SELECTIVA
DE ACEITES VEGETALES"

Solicitante: INSTITUT DES CORPS GRAS (I.T.E.R.G.), entidad
francesa, residente en 5, Boulevard de Latour-Mau-
bourg, 75007 PARIS, Francia.

La presente invención tiene por objeto un procedi-
miento de hidrogenación selectiva de aceites vegetales.

El sector técnico de la invención es el de la trans-
formación química de las materias grasas y mas particularmente
a la hidrogenación de aceites vegetales poli-insaturados tales

como los aceites de soja, lino, colza, algodón, girasol, citados a título no limitativo.

5 Se recuerda que se entiende por "hidrogenación selectiva" de los aceites vegetales una operación caracterizada por un aporte de hidrógeno preferentemente a los constituyentes mas insaturados, no fijándose nada de hidrógeno sobre los constituyentes menos insaturados.

10 Ya se conocen numerosos procedimientos para hidrogenar selectivamente los aceites. Frecuentemente se utilizan la catalisis heterogenea por metales reducidos y activados, empleados tal cuales o sobre soporte, en condiciones particulares. Entre los mas importantes de estos catalizadores, pueden citarse los sistemas a base de cobre, níquel, cromo.

15 Presentan el inconveniente de perder su actividad en presencia de venenos contenidos en los aceites brutos, tales como ciertos constituyentes no gliceridicos.

Para que estos catalizadores conserven toda su eficacia, la etapa de hidrogenación debe ir precedida de un refinado mas o menos profundo.

20 La preparación de los productos hidrogenados es pues larga y costosa.

25 Otro inconveniente procede de la calidad de los catalizadores que varia mucho según las condiciones de fabricación. Además, una vez terminada la hidrogenación, su eliminación plantea multiples problemas. Las soluciones avanzadas no permiten la reutilización inmediata del catalizador, ni incluso, en ciertas casos, su regeneración.

Se ha tratado de resolver estos problemas resumidos anteriormente: por un refinado que preceda a la hidrogenación,

calidad variable del catalizador; separación de este último de los productos de hidrogenación.

El objetivo principal de la invención es el de simplificar las etapas que conducen a la obtención de productos hidrogenados permitiendo la eliminación fácil del catalizador.

Para realizar este objetivo, se utiliza, para la citada hidrogenación una preparación catalítica sólida constituida por cobalto micrometálico y paramagnético, dispersado en una matriz grasa.

Se fabrica esta preparación catalítica descomponiendo dicobalto-octacarbonilo en aceite vegetal, bajo presión de hidrógeno, a temperatura elevada.

Se prepara preferentemente la citada preparación catalítica colocando 0,58 g de dicobalto-octacarbonilo por cada 10 g de aceite de soja refinado, bajo una presión de 20 horas de hidrógeno, que se calienta durante una hora hasta que se alcance la temperatura de 180°C, después se continúa la reacción a la citada temperatura durante una hora.

Se obtiene entonces, tras descomprensión, extracción del sólido y tras haber hecho sufrir a este último las operaciones de fundido, homogeneización y refrigeración brutal, una preparación catalítica sólida cuya materia grasa tiene la composición siguiente, estando expresados los porcentajes en peso de componente con relación al peso total de la citada matriz:

C_{16:0} 12%, C_{18:0} 34%, C_{18:1} 54%, 36,5% de dobles enlaces de estos componentes estando en forma trans.

Para efectuar la hidrogenación, se colocan por cada 5 g de aceite una preparación catalítica que contiene una cantidad comprendida entre 0,03 y 1,1% de cobalto, porcentaje ex-

presado en peso de cobalto con relación al peso total del aceite a hidrogenar, bajo una presión comprendida entre 5 y 15 bares, a una temperatura comprendida entre 180 y 230°C, durante una duración comprendida entre una hora y cuatro horas.

5 Se separa, una vez terminada la reacción de hidrogenación, el cobalto micrometálico de los productos hidrogenados, ejerciendo sobre él una atracción magnética.

10 El producto de partida es el aceite de soja, se obtiene de 24 a 35 % de ácidos octadecadiéneicos, es decir la linoleína, de 0,8 a 2,5 % de dienos conjugados, estos porcentajes están expresados en peso de componente con relación al peso total de productos de fin de reacción; 35 a 45% de los dobles enlaces de estos componentes están en forma trans.

15 El resultado de la invención es un procedimiento nuevo de hidrogenación selectiva de aceites vegetales, cuya ventaja principal es una reducción de las etapas que conducen a la obtención de los productos hidrogenados, listos para su utilización y que responden a los criterios de no toxicidad y de estabilidad con vistas al calentamiento o al almacenamiento.

20 Otras ventajas de la invención están enumeradas a continuación:

El dicobalto-octacarbonilo utilizado en la fabricación del catalizador es un producto comercial corriente, de precio razonable.

25 - La preparación catalítica que contiene el cobalto micrometálico dispersado es fácilmente manipulable y permite el control de la hidrogenación

- El procedimiento de hidrogenación, que utiliza el cobalto en forma micrometálica, dispersada, no necesita la fa

Uricación de este último en cada operación: la preparación catalítica se conserva en frío, sin limitación de tiempo ni precauciones particulares.

5 -Por otra parte, en esta preparación catalítica, se introduce el aceite vegetal que constituye la matriz grasa, cuyo tipo de la misma naturaleza que el aceite a hidrogenar, que no presenta el inconveniente del cuerpo extraño a eliminar al final de la reacción.

10 -Las propiedades magnéticas del cobalto permite su recuperación fácil al final de la reacción, en laboratorio, por un imán, en la industria por electro-imán

-Comparado a los métodos conocidos, la presente invención necesita una instalación simplificada y disminuye la duración de la operación, y con ello su coste

15 -Puede estar prevista una adaptación a las operaciones en continuo

20 -Los productos obtenidos al final de la operación no han perdido sus cualidades naturales: la mayor parte de los dobles enlaces de los monomeros permanecen localizados en las posiciones centrales de la cadena: el ácido linoléico se reduce considerablemente, por debajo de 2,5 %, el ácido linoleico se mantiene en buenas proporciones, no subsiste cobalto más que en trazas infinitesimales, la mayor parte del tiempo difícilmente detectables

25 -La aparición de isómeros geométricos provoca la elevación del punto de fusión. Este permite, según el grado de hidrogenación, bien la producción de aceites fluidos, bien la de productos semi-concretos

30 -Además de la aplicación a la fabricación de bases para margarinas y cuerpos grasos para frituras, se puede citar las de mezcla de ácidos grasos para los usos industriales, tales

como la síntesis de aminas, ejemplo citado a título no limitativo.

Otras características y ventajas de la invención se podran de manifiesto por medio de la lectura de la descripción siguiente que comprende varios ejemplos de realización.

Se ha precisado que los valores indicados en los resultados de los ensayos siguientes no son mas que apromados, teniendo en cuenta un mínimo de errores cometidos en los cálculos.

El procedimiento de hidrogenación selectiva de aceites vegetales utiliza como catalizador cobalto micrometálico dispersado en una matriz grasa.

A continuación se indican diferentes ensayos.

La preparación catalítica se fabrica de la forma siguiente:

Se descompone el dicobalto-octacarbonilo con hidrógeno en caliente. El metal se ha llevado al estado reducido en forma micrometálica paramagnética y de elevada actividad catalítica. Se estabiliza el citado metal revistiéndole en una masa inerte. Este ofrece la ventaja, además de facilitar las manipulaciones y de asegurar su conservación, de permitir el control de la hidrogenación

I- PREPARACION DE LA MASA CATALITICA

Se provoca la descompensación de una solución de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en un aceite vegetal bajo presión de hidrogeno a temperatura elevada.

En un molde de realización preferente, se toma el mismo aceite que el que trata de hidrogenar, con el fin de no introducir otro cuerpo extraño en el medio reaccional. El problema de recuperación no se plantea mas.

Un ejemplo de realización está dado a continuación, en el caso de la hidrogenación selectiva del aceite de soja.

En un autoclave de cierre de presa de acero inoxidable de 125 ml, se colocan 0,50 g de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ y 10 g de aceite de soja refinado.

El autoclave se pone bajo una presión de 20 bares de hidrógeno. El calentamiento y la agitación por balanceo se ponen entonces en marcha. Tras una hora, la temperatura alcanza 180°C y se mantiene durante una hora. A continuación el autoclave se refrigera en un baño de agua. Tras descompresión, la masa sólida se extrae del autoclave, y se funde rápidamente, se homogeneiza y se refrigera brutalmente.

El sólido obtenido contiene el cobalto micrometálico dispersado (aproximadamente 2,1 % en peso con relación a la masa total catalítica). La matriz grasa tiene la siguiente composición:

$\text{C}_{16:0}$ 12%, $\text{C}_{18:0}$ 34%, $\text{C}_{18:1}$ 54% (porcentaje expresado en peso de componente con relación al peso total de estos componentes), 35% de los dobles enlaces de estos componentes están en forma trans.

II- HIDROGENACION

El modo operatorio es el siguiente para todos los ensayos mencionados a continuación: se colocan 5 g de aceite y una cantidad de masa catalítica, que comprenda un porcentaje expresado en peso, y referido al peso total del aceite a hidrogenar de cobalto, en un autoclave con cierre de presa de acero inoxidable de 125 ml, bajo una presión de H_2 comprendida entre 5 y 15 bares a una temperatura comprendida entre 180 y 230°C. Tras un tiempo comprendido entre una hora y cuatro horas, se refrigera y descomprime el autoclave. Se desembaraza

el producto de hidrogenación del cobalto micrometálico en sus
pensión, ejerciendo sobre él una fuerza de atracción magnéti-
ca por iman o electroiman, según la importancia de la opera-
ción.

5

A continuación se indican diferentes ensayos:

10

15

Se colocan 5 g de un aceite de soja neutro para los
ensayos Nos. 1 a 3 inclusive, un aceite de soja bruto que con-
tiene 0,6 % de ácidos grasos libres y 100 ppm de fósforo para
los ensayos Nos. 4 a 6 inclusive, y una masa catalítica en au-
toclave con cierre de presa de 125 ml en acero inoxidable, en
la tabla siguiente se resumen las condiciones operatorias, los
porcentajes de cobalto expresados en peso y referidos al peso
del aceite a hidrogenar, los porcentajes de ácido graso y de
dienos conjugados, expresados en peso y referidos al peso to-
tal de los componentes, así como el porcentaje de dobles enla-
ces de estos componentes en forma trans, el testigo es el acei-
te de soja de partida no hidrogenado.

20

En conclusión, conviene subrayar que la composición
de ácido esteárico no está elevada de forma considerable.

El ácido linoleico no ha sido demasiado disminuido,
comparado con el ácido linolénico, que se lleva por debajo del
2,5 %.

25

Los dienos conjugados están en una proporción muy
baja. La aparición de isómeros trans, inherente a toda hidroge-
nación de los aceites, se revela limitada: 45 % como máximo de
dobles enlaces son trans.

30

Una vez recuperado el cobalto no quedan más que tra-
zas infinitesimales en los productos finales. Estos, fluidos
o semi-concretos, ya se parta de aceite de soja neutro o de
aceite de soja bruto, responden a los criterios de estabili-
dad.

T A B L A

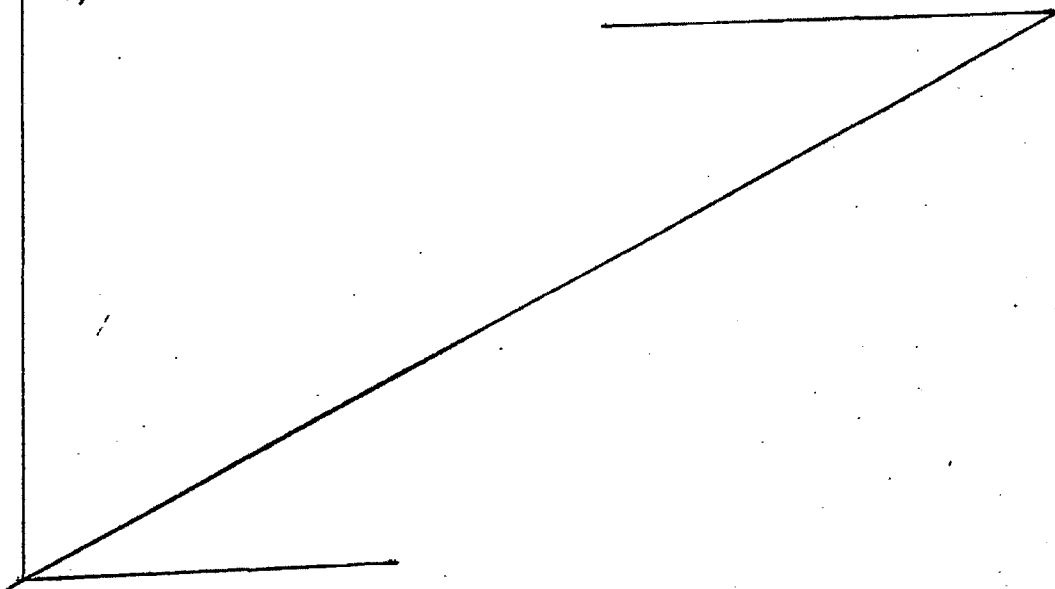
HIDROGENACION DE ACEITES DE SOJA POR Co REDUCIDO

Ensayo nº	CONDICIONES				COMPOSICION (g/100g).			
	T (°C)	P _{H₂} (bares)	cobalto (%)	duración (h)	C _{16:0}	C _{18:0}	C _{18:1}	C _{18:2}
1	200	5	0,09	3 1/2	10,6	7,5	48,4	30,9
2	200	15	0,03	3 1/2	10,4	11,2	49,2	26,9
3	200	15	0,09	1 1/2	10,4	8,6	47,7	31,1
4	220	10	0,06	2	10,5	8,4	44,9	34,0
5	220	10	0,09	2	10,9	11,1	52,6	24,5
6	220	5	0,06	3	10,5	7,8	43,4	35,8
testigo	-	-	-	-	10,6	4,3	24,1	53,0

T A B L A

HIDROGENACION DE ACEITES DE SOJA POR Co REDUCIDO

COMPOSICION (g/100g).		
C _{18:3}	dienos conjugados	TRANS
2,4	0,3	31
1,9	0,3	39
1,9	0,3	35
2,2	0,1	36
0,8	0,1	45
2,4	0,2	42
8,0	-	-



N O T A

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar que el invento
10 corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia, bajo el número 74/12.929, de fecha de 12 de abril de 1.974, acogándose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en Vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA HIDROGENACION SELECTIVA DE ACEITES VEGETALES"; caracterizándose por lo siguiente:

15 1.- "Procedimiento para la hidrogenación selectiva de aceites vegetales", caracterizado porque se utiliza una preparación catalítica sólida constituida por cobalto micrometálico y paramagnético dispersado en una matriz grasa.

20 2.- Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque se descompone dicobalto-octacarbonilo en el aceite vegetal, bajo presión de hidrógeno, a temperatura elevada y porque se obtiene una preparación catalítica sólida constituida por cobalto micrometálico y paramagnético dispersado en una matriz grasa.

25 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se colocan 0,58 g de dicobalto-octacarbonilo por cada 10 g de aceite de soja refinado bajo presión de 20 bares de hidrógeno, se calienta durante una hora hasta que se alcance la temperatura de 180°C y a continuación se continúa
30 la reacción a la citada temperatura durante una hora.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3 caracterizado porque se obtiene, tras descompresión, extracción del sólido y tras haber hecho sufrir a este último las operaciones de fusión, homogeneización y refrigeración brutal, una preparación catalítica sólida cuya matriz grasa tiene la composición siguiente, estando expresados los porcentajes en peso de componentes con relación al peso total de la citada matriz:
C_{16:0} 12%, C_{18:0} 34%, C_{18:1} 54%. 36,5% de los dobles enlaces de estos componentes están en forma trans.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se colocan por cada 5 g de aceite una preparación catalítica que contiene una cantidad comprendida entre 0,03 y 0,1 % de cobalto, porcentaje expresado en peso de cobalto con relación al peso total del aceite a hidrogenar, bajo una presión comprendida entre 5 y 15 bares, a una temperatura comprendida entre 180 y 230°C durante una duración comprendida entre 1 hora y 4 horas.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5 caracterizado porque se separa una vez terminada la reacción de hidrogenación, el cobalto micrometálico de los productos hidrogenados, ejerciendo sobre él una atracción magnética.

7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5,6 y la reivindicación 4 donde se hidrogena aceite de soja, caracterizado porque se obtienen de 24 a 35 % de octadecadienicos, es decir el linoleico, de 0,8 a 2,5 % de ácidos octadecatrienicos, es decir el linolenico, y menos de 0,5 % de dienos conjugados, estando expresados estos porcentajes en peso de componente con relación al peso total de productos de fin de reacción, 35 a 45 % de los dobles enlaces de estos componentes estando en forma trans.

8.- Procedimiento según la reivindicación 7 donde se hidrogena aceite de soja bruto que contiene 0,6 % de ácidos grasos libres y 110 ppm de fósforo, caracterizado porque se coloca por cada 5 g del citado aceite de soja bruto cuya composición es ácido graso es la siguiente, estando expresados los porcentajes en peso de componente con relación al peso total de los componentes:

$C_{16:0}$ 10,6%, $C_{18:0}$ 4,3 %, $C_{18:1}$ 24,1 %, $C_{18:2}$ 53 %, $C_{18:3}$ 8%, sin isómeros trans entre estos componentes, una cantidad de preparación catalítica que contenga $45 \cdot 10^{-4}$ g de cobalto, bajo una presión de H_2 de 10 bares y a una temperatura de 220°C, durante dos horas, y porque se obtienen productos cuya composición en ácidos grasos es la siguiente, estando expresados los porcentajes en peso de componentes con relación al peso total de los productos de fin de reacción:

$C_{16:0}$ 10,9 %, $C_{18:0}$ 11,1 %, $C_{18:1}$ 52,6 %, $C_{18:2}$ 24,5 %, $C_{18:3}$ 0,8 % y 0,1 % de dienos conjugados, 45 % de los dobles enlaces de estos componentes están en forma trans.

9.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque se colocan por cada 5 g de aceite de soja neutra, de composición siguiente, estando expresados los porcentajes en peso de componente con relación al peso total del aceite:

$C_{16:0}$ 10,6 %, $C_{18:0}$ 4,3 %, $C_{18:1}$ 24,1 %, $C_{18:2}$ 53 %, $C_{18:3}$ 8% sin isómeros trans entre estos componentes, una cantidad de preparación catalítica que contiene $45 \cdot 10^{-4}$ g de cobalto, bajo una presión de 15 bares de H_2 , a una temperatura de 200°C, durante un tiempo de reacción de 90 minutos, y porque se obtienen productos cuya composición en ácidos grasos es la siguiente, estando expresados los porcentajes en peso de componente

con relación al peso total de los productos de fin de reacción:
C_{16:0} 10,4 %, C_{18:0} 8,6 %, C_{18:1} 47,7%, C_{18:2} 31,1 %, C_{18:3}
1,9 %, 35 % de los dobles enlaces de estos componentes están
en forma trans.

5

10.- Procedimiento para la hidrogenación selectiva
de aceites vegetales, tal y como queda sustancialmente descri-
to en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid,

14 NOV. 1976

INSTITUT DES CORPS GRAS (I.T.E.R.G.).

GONZALEZ ACEVEDO Y BARRAL
C. de Alameda L. Gasta Fernández