

Int. Cl.ª: B01J; C08G

COMO DIVISIONAL DE LA SOLICITUD Nº 410.932  
DEL 24 DE ENERO DE 1973.

## MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: UNILEVER NV

RESIDENCIA: Burgemeester s'Jacobplein 1, ROTTERDAM,

Holanda.

ENUNCIADO: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE

UN PORTADOR DE CATALIZADOR.

Prioridad: Patente británica n.º 3426/72 del 25-1-72

TR

1           Esta invención se refiere a la hidrogenación de áci-  
dos grasos insaturados utilizando un catalizador de paladio  
con soporte, a un procedimiento para la preparación de un  
material de soporte especialmente adecuado para este catali-  
5           zador, a catalizadores metálicos apoyados en dichos materia-  
les de soporte y a procedimientos catalíticos que utilizan  
estos catalizadores metálicos con soporte.

10           En esta memoria, el término "ácidos grasos" se utili-  
za para cubrir los ácidos grasos libres y sus derivados, co-  
mo ésteres y amidas. Los ácidos grasos son ácidos carboxíli-  
cos C<sub>6</sub> a C<sub>26</sub>, preferiblemente C<sub>12</sub> a C<sub>22</sub>, en especial de ca-  
dena lineal.

15           Los catalizadores metálicos con soporte son una cla-  
se general muy conocida de catalizadores y se conocen mu-  
chas reacciones en las que pueden utilizarse éstos. Un ejem-  
plo es el uso de catalizadores de níquel sobre sílice en la  
hidrogenación de ácidos grasos insaturados. El uso de meta-  
les nobles en o sobre un material de soporte también ha si-  
do propuesto para esta reacción. Aunque se ha afirmado que  
20           estos catalizadores que contienen metales nobles presentan  
ventajas, estas no han sido suficientemente importantes pa-  
ra superar los inconvenientes de coste y estos catalizado-  
res no han tenido una aceptación general para la hidrogena-  
ción de los ácidos grasos.

25           Ahora se ha encontrado que los ácidos grasos poli-  
insaturados pueden ser hidrogenados ventajosamente en pre-  
sencia de un disolvente polar y un catalizador que compren-  
de Pd(II) en un material de soporte. Durante toda la hidroge-  
nación debe encontrarse presente Pd(II). Los ácidos grasos  
30           poli-insaturados están, por ejemplo, en forma libre o en

1 forma de ésteres, preferiblemente como aceites triglicéridos. (Los ácidos grasos poli-insaturados son ácidos grasos  
2 que contienen más de un doble enlace carbono-carbono). Los  
3 ácidos grasos poli-insaturados libres y sus derivados pue-  
4 den ser hidrogenados selectivamente mediante el uso de este  
5 procedimiento a los compuestos mono-insaturados que sorpren-  
6 dentemente contienen poco isómero trans.

7 Es especialmente importante que los ácidos grasos  
8 poli-insaturados libres pueden ser hidrogenados selectiva-  
9 mente utilizando el procedimiento de la invención; normal-  
10 mente, los catalizadores selectivos son envenenados por los  
11 ácidos grasos libres.

12 El procedimiento es especialmente importante para la  
13 hidrogenación selectiva de ácidos grasos que contienen can-  
14 tidades pequeñas, es decir inferiores al 20 % y especial-  
15 mente inferiores al 15 %, de ácidos grasos poli-insaturados  
16 y cantidades mayores de ácidos grasos mono-insaturados; con  
17 la mayoría o quizá con todos los otros catalizadores selec-  
18 tivos se forman con estos ácidos cantidades excesivas de  
19 ácidos grasos trans-mono-insaturados. Por lo tanto, utili-  
20 zando este procedimiento puede prepararse ácido oleico de  
21 gran pureza y útiles sucedáneos de la manteca de cacao. Por  
22 ejemplo, pueden prepararse sucedáneos de la manteca de ca-  
23 cao de excelente calidad por hidrogenación de aceites tri-  
24 glicéridos conteniendo una alta proporción de triglicéridos  
25 SUS donde S es palmítico o esteárico y U es una mezcla  
26 de oleico con una pequeña proporción de linoleico o de áci-  
27 dos grasos más altamente insaturados.

28 Las condiciones de hidrogenación adecuadas son de  
29 0 a 100°C y de 1 a 5 atmósferas de hidrógeno. Pero, por  
30

1 ejemplo, pueden utilizarse presiones de hidrógeno más bajas  
y más altas si se toleran sus inconvenientes. Las temperatu-  
ras preferidas son de 20 a 80°C y especialmente de 30 a 50°C.

5 El catalizador utilizado en el procedimiento de esta  
invención es un catalizador excelente a bajas temperaturas y  
bajas presiones. Otra ventaja es la pequeña cantidad de pala-  
dio que hay que utilizar.

10 Los materiales de soporte preferidos son resinas cam-  
biadoras de ión, especialmente resinas a base de copolímeros  
de estireno y divinilbenceno. Preferiblemente la resina debe  
ser estable a 30°C, es decir, la capacidad de intercambio no  
debe ser significativamente alterada por tratamiento con una  
base acuosa fuerte durante 24 horas a 30°C.

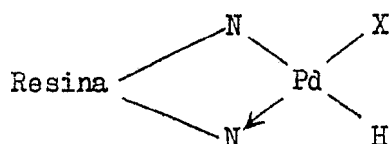
15 Existe una bibliografía muy amplia sobre la prepara-  
ción, estructura y propiedades de las resinas cambiadoras de  
ión. Podemos referirnos a los manuales y folletos de los fa-  
bricantes y a libros de texto normales como F. Helffrich,  
Ion Exchange, McGraw-Hill, 1962; R. Kunin and R.J. Myers, Ion  
Exchange Resins, John Wiley and Sons; y K. Dorfner, Ionenaus-  
20 tauscher, 1964.

25 Las resinas cambiadoras de catión se convierten pre-  
feriblemente en la forma salina, óe preferencia la forma de  
sal metálica alcalina, antes de la introducción del Pd(II).  
Debe observarse que la mayor parte de las resinas cambiado-  
ras de catión se suministran en forma de sales sódicas.

30 El Pd(II) es introducido preferiblemente utilizando  
PdX<sub>2</sub>, donde X es un anión tal que PdX<sub>2</sub> es soluble, por ejem-  
plo cloruro. Las resinas cambiadoras de anión se tratan pre-  
feriblemente con una base para convertirlas en la forma hi-  
droxi o, si la resina es débilmente básica, la forma neutra,

1 antes de la introducción de Pd(II). La cantidad de ión halu-  
ro en la resina antes de la introducción del Pd(II) debe ser  
preferiblemente lo más baja posible. El Pd(II) es introduci-  
do preferiblemente utilizando  $M_2PdX_4$ , donde M es un metal  
5 alcalino o amonio, preferiblemente sodio y X es halógeno,  
preferiblemente cloro.

En las condiciones de hidrogenación, es decir, en  
presencia de hidrógeno y un disolvente polar, se cree que  
la entidad catalítica es  $[PdX_3H]^{2-}$  o PdXH es decir



donde, por ejemplo, los enlaces del paladio están conecta-  
dos a grupos amina terciaria en la resina.

15 Otros catalizadores que pueden ser utilizados en el  
procedimiento de la invención, aunque menos favorables, son  
los descritos por Lazcano y Germain en Bull. Soc. Chim. Fr.,  
1971 (5), 1869.

20 Las bases preferidas para convertir las resinas cam-  
biadoras de catión en la forma salina y las resinas cambia-  
doras de anión en la forma hidroxilada o básica libre son  
NaOH,  $Na_2CO_3$ , KOH y  $K_2CO_3$ .

25 Los disolventes polares preferidos (es decir con una  
constante dieléctrica superior a 4) son también donadores de  
protones. El uso de donadores de protones en las hidrogena-  
ciones catalizadas por catalizadores metálicos con soporte,  
pero no en las hidrogenaciones ahora propuestas, es sabido,  
por ejemplo, por Basu y Chakrabarty, J. Amer. Oil Chem. Soc.,  
1966, 43, 119 y la bibliografía rusa que cita. Los disol-  
ventes polares donadores de protones son alcoholes, como

30

1 metanol, etanol y alcohol amílico; cetonas como acetona y  
metil-etil-cetona; y ácidos grasos inferiores, C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>, co-  
mo el ácido acético. Los disolventes polares que no son do-  
5 nadores de protones comprenden los éteres cíclicos como te-  
trahidrofurano. La relación volumétrica del disolvente po-  
lar a ácido graso insaturado es preferiblemente superior a  
1:1. Por comodidad, preferiblemente no debe ser superior a  
10:1.

10 En este procedimiento se profiere el uso de etanol y  
especialmente el uso de acetona. La cantidad de agua presen-  
te en el disolvente debe ser preferiblemente inferior al  
10 %.

15 Se ha encontrado que la resina debe contener preferi-  
blemente 0,7 miliequivalentes/g como mínimo de centros ac-  
tivos fácilmente accesibles a las moléculas grandes. Por  
encima de 1,0 miliequivalentes/g y especialmente por encima  
de 2,0 miliequivalentes/g se obtienen marcadas mejoras.

20 La cantidad de centros activos accesibles a las gran-  
des moléculas puede ser determinada para las resinas fuerte-  
mente ácidas por valoración con safranina. Para las resinas  
débilmente ácidas y las débil y fuertemente básicas, pueden  
utilizarse métodos gravimétricos, por ejemplo para medir la  
cantidad de iones cloruro desplazados por la sal sódica de  
25 ácido antraquinón-2-sulfónico de una resina fuertemente bá-  
sica en la forma Cl<sup>-</sup>. En esta memoria se considerará que los  
centros fácilmente accesibles a las grandes moléculas son  
la cantidad determinada como se ha explicado después de  
5 minutos de contacto con ácido antraquinón-2-sulfónico o  
su sal sódica para las resinas básicas y con safranina en  
30 la forma hidroxilada o de cloruro para las resinas ácidas.

1 También se ha encontrado que el porcentaje de centros  
fácilmente accesibles a las grandes moléculas debe ser pre-  
feriblemente superior al 40 % de los centros totales existen-  
tes. Los centros totales existentes pueden ser medidos por  
5 técnicas normales, por ejemplo A.I. Vogel, Quantitative  
Inorganic Analysis, 3ª Edición, Londres, 1965. Cuando el  
porcentaje es superior al 50 %, especialmente cuando es su-  
perior al 60 %, se obtiene una marcada mejora.

10 Como se ha indicado en el primer párrafo de esta me-  
moria, también se ha descubierto un procedimiento para la  
preparación de un material de soporte especialmente adecua-  
do para un catalizador de Pd(II) como el descrito pero el  
material de soporte no solamente se utiliza con ventaja pa-  
ra este catalizador.

15 Se ha encontrado que las propiedades de una resina  
cambiadora de ión como material de soporte para los catali-  
zadores metálicos son sorprendentemente mejoradas aumentan-  
do el porcentaje de centros activos fácilmente accesibles  
a las grandes moléculas por lo menos en un 10 % y preferi-  
blemente en un 20 % como mínimo. El porcentaje se mide como  
20 se ha descrito.

25 El porcentaje puede ser aumentado, por ejemplo, por  
tratamiento con un ácido o preferiblemente con una base. Se  
prefiere el tratamiento con una base por lo menos cuando la  
resina que contiene Pd(II) ha de ser utilizada en un procedi-  
miento de acuerdo con la invención, porque la etapa preferi-  
da de convertir una resina cambiadora de catión en la forma  
salina o una resina cambiadora de anión en la forma OH o de  
base libre es superflua. Si la resina contiene grupos amo-  
nio cuaternario o más básicos, es preferiblemente tratada  
30

1 con una base fuerte (es decir, totalmente ionizada en agua).  
Las resinas cambiadoras de anión débil son preferiblemente  
tratadas con una base débil. La base o ácido utilizados en  
5 el tratamiento debe estar preferiblemente en solución acuosa.  
El tratamiento debe proseguirse hasta que se ha conseguido el cambio deseado en el porcentaje, y también preferiblemente la cantidad preferida, de centros activos fácilmente  
10 te accesibles a las grandes moléculas. Se prefiere que el  
tratamiento no introduzca cambios en el número de centros  
activos totales superiores al 25 %, ya que se ha encontrado  
que fuera de este límite las resinas son difíciles de separar del líquido de tratamiento. El tratamiento adecuado para  
la mayoría de las resinas es de 10 horas a la temperatura  
ambiente pero es aconsejable un experimento simple para comprobar las condiciones adecuadas para una resina dada y para  
15 el cambio en alguna variable como, por ejemplo, cuando se  
prefiere que el tratamiento tenga lugar por encima de 80°C.  
Habitualmente un tratamiento preferido es a reflujo durante  
4 horas en una solución al 5 % de base fuerte.

20 El aumento del porcentaje de centros activos que son  
fácilmente accesibles a las grandes moléculas es especialmente ventajoso con las resinas a base de un polímero de estireno y divinilbenceno. El mecanismo por el cual este tratamiento mejora las propiedades de las resinas como materiales de soporte para los catalizadores metálicos no se conoce  
25 totalmente. No es meramente un aumento de la superficie específica de la resina, como el causado por los agentes de hinchamiento. Esto es demostrado por el hecho de que con  
muchas resinas la superficie específica no es sustancialmente afectada por el tratamiento. También debe observarse que  
30

1 las resinas macrorreticulares son también mejoradas por el  
tratamiento.

5 Las resinas obtenidas mediante el tratamiento anterior son especialmente útiles en el procedimiento descrito para la hidrogenación de ácidos grasos poli-insaturados utilizando un catalizador de Pd(II) con soporte en un disolvente polar antes descrito.

10 Las resinas también son útiles como soportes para otros catalizadores metálicos, especialmente catalizadores de metales pesados y en otras reacciones.

Otro aspecto de la invención son los catalizadores metálicos, especialmente del tipo de Pd(II), en las resinas cambiadoras de ión obtenidas por el tratamiento anterior.

15 Nuevos porcentajes y valores en esta memoria se dan en peso salvo indicación en contrario.

La invención será ilustrada ahora mediante los siguientes ejemplos y experimentos comparativos.

20 Los ejemplos se dividen en tres tipos: Los Ejemplos A son procedimientos para la preparación de materiales con soporte modificado; los Ejemplos B son catalizadores sobre dichos materiales de soporte y los Ejemplos C son procedimientos catalíticos.

#### EJEMPLOS A1 a 8

25 Las siguientes resinas cambiadoras de anión fueron utilizadas como soporte (todas suministradas como cloruro): Resina A (nombre comercial: Amberlite IRA-400).

30 Se trata de una cambiadora de anión fuertemente básica a base de una matriz de poliestireno reticulado con alrededor de 3 a 5 % de divinilbenceno. Su carácter básico deriva de los grupos amonio cuaternario. Los centros activos

1        totales ascienden a 3,8 miliequivalentes/g.

Resina B (nombre comercial: Permutite, De-Acidite G-IP  
(SRA 99)).

5        Se trata de una resina cambiadora de anión débilmen-  
te básica, que contiene grupos dietilamino sobre una matriz  
de poliestireno reticulada con divinilbenceno.

Resina C (nombre comercial: Permutite, De-Acidite H-IP  
(SRA 129)).

10       Esta es una resina cambiadora de anión, básica mixta,  
que contiene grupos amino terciario y amonio cuaternario so-  
bre una matriz de poliestireno reticulada con 7-9 % de divi-  
nilbenceno. Los centros activos totales ascienden a 3,8 mi-  
liequivalentes/g.

15       Resina D (nombre comercial: Permutite, De-Acidite FF-IP  
(SRA 61)).

Esta es una resina fuertemente básica que contiene  
grupos amonio cuaternario sobre una matriz de poliestireno  
reticulada con 1-3 % de divinilbenceno. Los centros activos  
totales ascienden a 1,5-2,0 miliequivalentes/g.

20       Se agitan durante la noche a la temperatura ambiente  
unas muestras de 10 g de cada una de las resinas en forma  
granulada con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  acuoso al 5 % o NaOH acuoso al 5 % y  
después se filtra y se lava con agua.

25       En los ocho ejemplos el porcentaje de centros acti-  
vos fácilmente accesibles a las grandes moléculas es aumen-  
tado por lo menos en un 10 %. Los Ejemplos A1, A2, A3 y A4  
son las resinas obtenidas por tratamiento de las resinas A,  
B, C y D con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Los Ejemplos A5, A6, A7 y A8 son las  
resinas obtenidas por tratamiento de las resinas A, B, C y  
30       D con NaOH.

EJEMPLOS B1 a 8

Cada una de las resinas de los Ejemplos A1 a 8 son agregadas a una solución de 250 mg de  $K_2PdCl_4$  en 250 ml de agua. Después de agitar durante 5 horas, se filtran los catalizadores obtenidos (Ejemplos B1 a 8 respectivamente), se lavan con agua y etanol y se secan a vacío.

La Tabla I da el aspecto de los catalizadores de los Ejemplos B1 a 8.

TABLA I

<u>Ejemplo (B)</u>	<u>Aspecto</u>
1	polvo marrón
2	polvo verde
3	polvo amarillo
4	polvo marrón
5	polvo rojo
6	gránulos naranja
7	gránulos naranja
8	polvo marrón.

EJEMPLOS C1 a 20

Los catalizadores de los Ejemplos B1 a 8, que por lo tanto son ejemplos de un aspecto de la invención, fueron ensayados para determinar su actividad en la hidrogenación de ácidos grasos insaturados utilizando ácido grasos libres procedentes del sebo, aceite de palma refinada y ácidos grasos libres del aceite de palma. Los resultados se dan en las Tablas II y III.



TABLA III

Velocidades iniciales de hidrogenación en ml/minuto

	<u>Ej. (C)</u>	<u>Ej (B)</u>	<u>Acidos gra- sos libres del sebo</u>	<u>Aceite de palma</u>	<u>Acidos grasos libres del acei- te de palma</u>
5	8, 13	6		2	60
	1, 7, 16	2	10	90	85
	3, 17, 11	4	30	27	90
	2, 18	3	3	12	
	5, 10, 15	8	42	36	80
10	4, 9, 14	7	8	65	85
	Ensayo compara- tivo 1*			0	0
	19, 20	2		23	20
	Ensayo compara- tivo 2*			0	0
15	6	1		4	

\* El Ensayo 1 y el Ensayo 2 son los productos del tratamien-  
to de la Resina B y Resina A con  $K_2PdCl_4$  como se describe  
para los Ejemplos B1 a 8.

EJEMPLO C21

20 Una fracción estearínica de aceite de semilla de al-  
godón se hidrogena con el catalizador del Ejemplo B7. La  
Tabla IV contiene los resultados:

TABLA IV.

	<u>IV</u>	<u>Trans</u>	<u>C<sub>16</sub></u>	<u>C<sub>18</sub></u>	<u>C<sub>18</sub><sup>√</sup></u>	<u>C<sub>18</sub><sup>√</sup></u>
25 Aceite inicial	98	0		2,5	17,5	47,5
Aceite hidróge- nado	58,2	22	29,7	4,8	56,0	4,0

Condiciones: 40°C, presión de hidrógeno 1 atmósfera, Pd al  
0,03 % en aceite.

30 Disolvente: etanol.

1 Sin purificación alguna del aceite inicial, la hidro-  
genación dura menos de 50 minutos. La filtrabilidad del ca-  
talizador es excelente. Las dilataciones del producto hidro-  
genado son  $D_{15}$ : 1100,  $D_{20}$ : 970,  $D_{25}$ : 720,  $D_{30}$ : 480,  $D_{35}$ : 255  
5 y  $D_{40}$ : 75. Estos valores pueden ser mejorados por fracciona-  
miento del aceite hidrogenado.

El catalizador tiene la selectividad de un buen cata-  
lizador de cobre con soporte con menos formación de isómero  
trans y mucho mayor actividad.

10

EJEMPLO B9

15

A 10 g de la resina del Ejemplo A1 se añaden 250 mg  
de  $K_2PdCl_4$  disueltos en 250 ml de agua. Después de agitar  
durante 5 horas se filtra el catalizador obtenido, se lava  
con agua y después con etanol y se seca a vacío. Se encuen-  
tra que el catalizador contiene 2 % de paladio.

EJEMPLO B10

20

Se repite el Ejemplo B9 a excepción de que se utiliza  
la resina del Ejemplo A2 en lugar de la resina del Ejem-  
plo A1. Se encuentra que el catalizador contiene 3 % de pa-  
ladio.

EJEMPLOS C22 a 28

25

Las hidrogenaciones se realizan a 1 atmósfera de hi-  
drógeno y 40-50°C, con isooctano, éter de petróleo y etanol  
como disolventes y los catalizadores de los Ejemplos B9 y  
B10. La relación volumétrica de sustrato a disolvente es  
de 1:5. La Tabla V da los resultados.

30

En una hidrogenación típica, se carga un reactor con  
250 mg de catalizador, 20 g de sustrato y 100 ml de disol-  
vente. El curso de la reacción se sigue midiendo la absor-  
ción de hidrógeno. Después de que se ha absorbido la canti-

1 dad calculada de hidrógeno, se filtra el catalizador, se lava con éter de petróleo, se seca y se vuelve a usar. Es innecesario el uso de una manta de nitrógeno o argon.

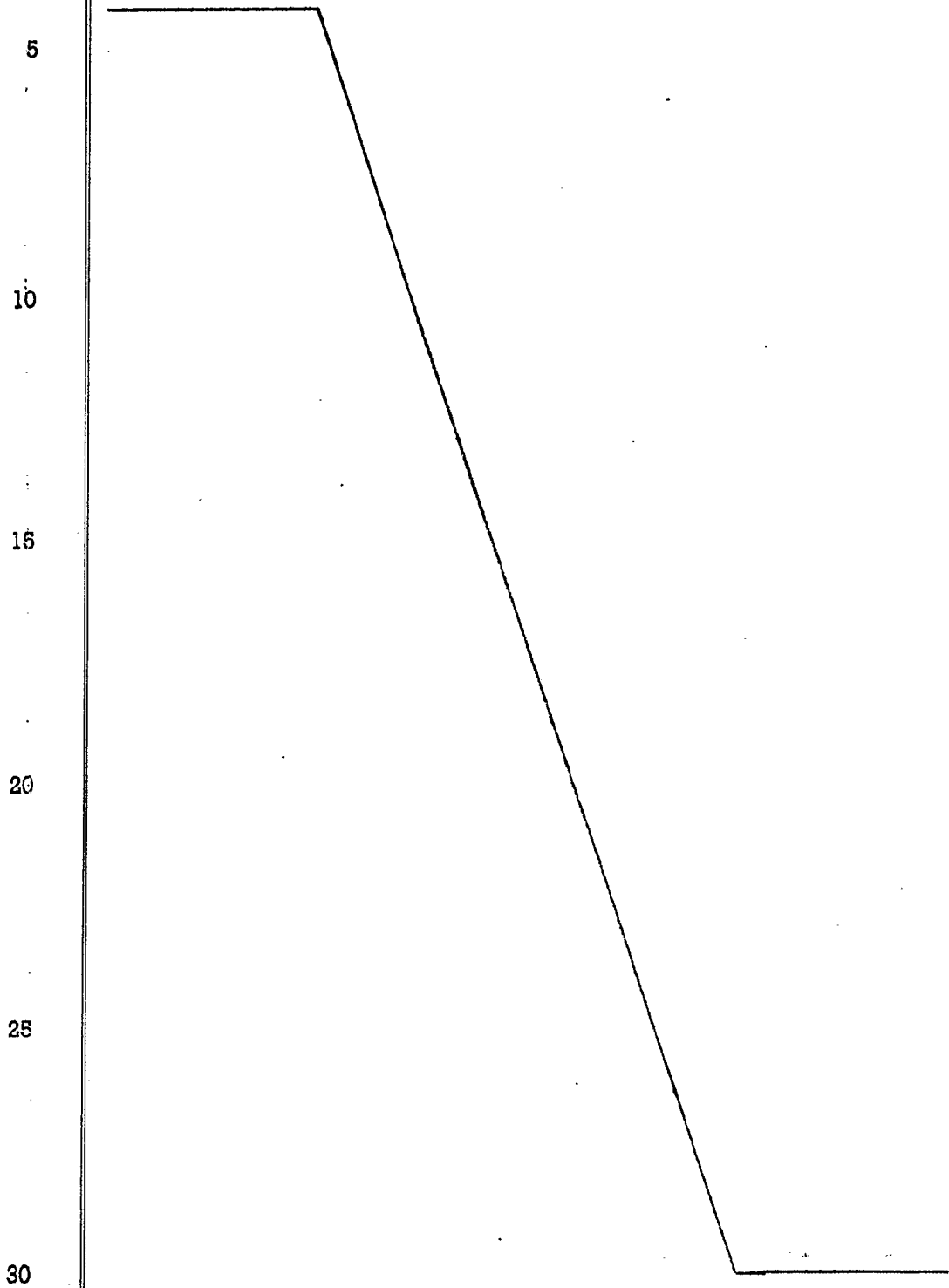


TABLA V

Ejemplo (C)	Catalizador	Disolvente	$n_D^{65}$	IV	Trans	C <sub>16</sub>	C <sub>18</sub>	$\sqrt{C_{18}}$	$\sqrt{C_{18}}$	Tiempo (minutos)
Aceite de palma.			1,4491	49,5	0	46	5	39	10	-
22	B9	etanol	1,4480	42,8	5	45,3	7,1	44,3	1,6	12
23	B9	etanol	1,4480	42,1	6	45,2	6,1	44,8	1,9	13
24	B10	etanol	1,4481	43,7	7	44,8	5,3	46,7	1,5	2
Comparación	B9	isooctano			ningún	cambio				
Comparación	B10	isooctano			ningún	cambio				
Comparación	B9	éter de petróleo			ningún	cambio				
Acidos grasos libres del aceite de palma			1,4391	55	0	45,2	4,5	38,5	10,1	-
25	B10	etanol	1,4380	46,0	9	45,4	5,4	46,1	1,3	3
26	B10	etanol	1,4350	9,0						150
Acidos grasos libres del sebo			56,6	6		15,5	38,7	7,0		-
27	B10	etanol*	50	11		17,0	41,6	2,5		14
Acidos grasos libres del aceite de oliva			87,5	0		3,0	67,4	11,1		-
28	B10	etanol	79,1	8		4,1	75,0	4,9		5
Comparación	P8 sobre C <sup>xxx</sup>	etanol	69,0	22		13,0	66,1	2,6		

\* Se obtienen resultados comparables con metanol

\*\* Un buen catalizador normal de paladio sobre carbono

1

5

10

15

20

25

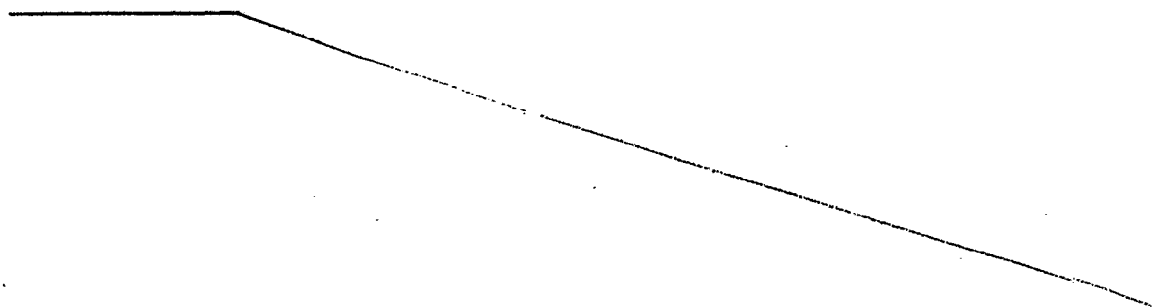
30

TABLA V

Ejemplo (C)	Catalizador	Disolvente	$n_D^{65}$	IV	Trans	C <sub>16</sub>
Aceite de palma			1,4491	49,5	0	46
22	B9	etanol	1,4480	42,8	5	45,3
23	B9	etanol	1,4480	42,1	6	45,2
24	B10	etanol	1,4481	43,7	7	44,8
Comparación	B9	isooctano			ningún	cambio
Comparación	B10	isooctano			ningún	cambio
Comparación	B9	éter de petróleo			ningún	cambio
Acidos grasos libres del aceite de palma			1,4391	55	0	45,2
25	B10	etanol	1,4380	46,0	9	45,4
26	B10	etanol	1,4350	9,0		
Acidos grasos libres del sebo				56,6	6	
27	B10	etanol*		50	11	
Acidos grasos libres del aceite de oliva				87,5	0	
28	B10	etanol		79,1	8	
Comparación	Pd sobre C**	etanol		69,0	22	

\* Se obtienen resultados comparables con metanol

\*\* Un buen catalizador normal de paladio sobre carbono



1

5

10

15

20

25

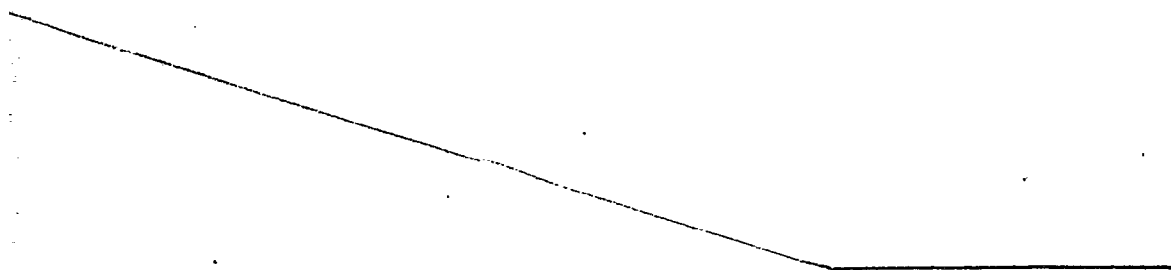
30

TABLA V

<u>ente</u>	<u>n<sub>D</sub><sup>65</sup></u>	<u>IV</u>	<u>Trans</u>	<u>C<sub>16</sub></u>	<u>C<sub>18</sub></u>	<u>C<sub>18</sub><sup>√</sup></u>	<u>C<sub>18</sub><sup>√</sup></u>	<u>Tiempo (minutos)</u>
	1,4491	49,5	0	46	5	39	10	-
	1,4480	42,8	5	45,3	7,1	44,3	1,6	12
	1,4480	42,1	6	45,2	6,1	44,8	1,9	13
	1,4481	43,7	7	44,8	5,3	46,7	1,5	2
no		ningún		cambio				
no		ningún		cambio				
pe		ningún		cambio				
alma	1,4391	55	0	45,2	4,5	38,5	10,1	-
	1,4380	46,0	9	45,4	5,4	46,1	1,3	3
	1,4350	9,0						150
		56,6	6		15,5	38,7	7,0	-
		50	11		17,0	41,6	2,5	14
liva.		87,5	0		3,0	67,4	11,1	-
		79,1	8		4,1	75,0	4,9	5
		69,0	22		13,0	66,1	2,6	

es con metanol

ladio sobre carbono



EJEMPLO C29

1 Se repite el Ejemplo C4 a excepción de que se utiliza acetona como disolvente en lugar de etanol. Se obtienen los siguientes resultados: IV: 48,4; trans: 11; C<sub>16</sub>: 24,9;  
5 C<sub>18</sub>: 17,7; C<sub>18</sub><sup>√</sup>: 42,7; C<sub>18</sub><sup>∩</sup>: trazas.

EJEMPLO C30

10 Un catalizador preparado como describen Lazcano y Germain, Bull. Chem. Soc. Fr., 1869 (1971) es ensayado en la hidrogenación de aceite de palma como se describe para los Ejemplos C8, 7, 17, 18, 10, 9, 19 y 6, a excepción de que se utiliza 0,1 % de Pd sobre base de aceite. Se obtiene una velocidad inicial de hidrogenación de 4 ml/minuto.

EJEMPLO A9

15 Se repite el Ejemplo A7 a excepción de que en lugar del tratamiento durante la noche a la temperatura ambiente, la resina se hierve con NaOH durante 3 horas.

EJEMPLO B11

20 Se repite el Ejemplo B7 a excepción de que se utiliza la resina del Ejemplo A9 en lugar de la del Ejemplo A7. El catalizador obtenido es un polvo.

EJEMPLO B12

Se repite el Ejemplo B11 a excepción de que se utiliza Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> en lugar de K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>.

EJEMPLOS C31 a 34

25 Utilizando las condiciones descritas en los Ejemplos C1 a 20, a excepción de que se utiliza catalizador suficiente para dar 0,02 % de Pd sobre el aceite, se ensayan los catalizadores de los Ejemplos B7, 11 y 12 en la hidrogenación del aceite de palma. En el Ejemplo C33 se utiliza alcohol amílico en lugar de etanol y la temperatura de hidrogena-  
30

1 ción es de 95°C en lugar de 40°C. Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla VI.

TABLA VI

5

Ej. (C)	Catalizador.	Actividad <sup>*</sup>	IV	Trans	C <sub>16</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>18</sub> <sup>√</sup>	C <sub>18</sub> <sup>√</sup>
31	B7	2,06	43,6	8	46,3	5,2	46,1	0,9
32	B11	2,85	44,4	6	41,9	5,2	45,2	1,7
33	B7	2,08	43,1	11	42,5	5,4	44,1	4,0
34	B12	4,75	43,8	6	45,5	5,1	45,3	1,7

10 \* Velocidad inicial en kilomoles/m<sup>3</sup> de aceite seco.

EJEMPLOS C35 a 40

Utilizando las mismas condiciones empleadas en el Ejemplo C<sub>31</sub>, los catalizadores de los Ejemplos B7 y B8 fueron ensayados en la hidrogenación de diversos ácidos grasos (triglicéridos). Los resultados se encuentran en la Tabla VII (√ es trieno).

15

La Tabla VII indica que una estearina de semilla de algodón, producida por fraccionamiento en seco, casi puede ser liberada de los residuos de ácido linoleico a costa de la formación de solamente 2 % de estearina. Para obtener valores comparables con un buen catalizador de cobre se requiere un tiempo mayor y se produce más isómero trans (casi el 35 %).

20

25

30



1

TABLA VII

Ej. (C)	Cat.	Aceite	IV	Trans	C <sub>16</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>18</sub> <sup>√</sup>	C <sub>18</sub> <sup>≡</sup>	C <sub>18</sub> <sup>≡</sup>
-	-	Sebo fantasía crudo	52	3,5	23,5	17,7	44,2	5,8	
5	35	B8 " "	49	4	24,9	19,5	40,8	4,2	
	36	B8 Aceite de palma crudo	46,8	4	46,5	6,6	41,0	4,2	
	-	- Fracción central del aceite de palma	33,4	0	57,3	8,0	31,6	2,0	
	37	B7 " "	28,3	2	57,7	7,5	32,9	0,6	
10	-	- Sebo blanco superior	48,7	4	22,2	13,8	42,7	3,1	
	38	B7 " "	46,8	5	23,0	12,5	44,6	1,8	
	-	- Estearina de semilla de algodón	98	0		2,5	17,5	47,5	
	39	B7 " "	58,2	22	29,7	4,8	56,0	4,0	
15	-	- Aceite de soja refinado	133	0	10,9	3,9	23,1	53,1	7,5
	40	B7 " "	123	6	10,9	4,4	30,1	47,7	5,0

EJEMPLOS C41 a C43

Se repite el Ejemplo C9 con las diferencias indicadas en la Tabla VIII, que también da los resultados obtenidos.

20

TABLA VIII

Ej. (C)	Cat.	Pd en aceite, ppm	Actividad*	IV	Trans	C <sub>18</sub>	C <sub>18</sub> <sup>√</sup>	C <sub>18</sub> <sup>≡</sup>	
41	B11	200	5	44,4	6	5,2	45,2	1,7	
25	42	B11	10	0,16	45,6	6	6,1	41,7	4,5
	43	B12	20	0,5	44,6	4	4,9	43,5	2,5

\* IV/minuto.

Una actividad inicial de 0,5 IV/minuto corresponde a un tiempo de hidrogenación total de unos 10 minutos.

30

1 Las siguientes resinas no mencionadas previamente en los ejemplos se utilizaron en los dados a continuación.

5 Resina E: Amberlite IR 4B. Se trata de una resina cambiadora de anión, débilmente básica (fuerza básica comparable a la del hidróxido amónico), a base de un polímero de fenol-formaldehído cuyas propiedades básicas derivan de los grupos amino aromáticos. Es suministrada por el fabricante en forma de base libre (OH).

10 Resina F: Amberlite IRA 938. Se trata de una resina cambiadora de anión macrorreticular, fuertemente básica, con "poros" con un diámetro comprendido entre 25.000 y 230.000 Å. Se basa en un polímero de estireno reticulado con divinilbenceno. Los grupos amonio cuaternario proporcionan la basicidad. Se suministra en forma de cloruro.

15 Resina G: Amberlite IRA 93. Se trata de una resina cambiadora de anión macrorreticular, débilmente básica, con poros muy grandes. Los grupos funcionales básicos son grupos amina terciaria. La resina es de poliestireno reticulado con divinilbenceno. Se suministra en forma de base libre.

20 Resina H: Amberlite IRA 45. Se trata de una resina cambiadora de anión básica, a base de poliestireno reticulado con divinilbenceno. Su basicidad es comparable a la de la di-n-propilamina. Es suministrada como base libre.

25 Resina I: Amberlite IRA 401. Esta es un análogo más poroso de la resina A. Su porcentaje de reticulación es inferior al 2 %.

30 Resina J: Dowex 1 x 8. Se trata de una resina cambiadora de anión fuertemente básica, que contiene grupos activos de benciltrimetilamonio sobre poliestireno reticulado con 8 % de divinilbenceno. Se suministra en forma de cloruro.

EJEMPLO A10

La resina E se hierve con solución de NaOH al 5 % durante 3 horas.

EJEMPLO B13

Se impregnan 10 g de resina E con 300 mg de  $K_2PdCl_4$  disueltos en 100 ml de agua, durante 15 horas. El filtrado es amarillo indicando que la impregnación es incompleta.

EJEMPLO B14

Se repite el Ejemplo B13 a excepción de que se utiliza la resina del Ejemplo A10.

EJEMPLO A11

Se tratan 10 g de resina F con NaOH al 5 %, a la temperatura ambiente, durante 24 horas.

EJEMPLO B15

La resina del Ejemplo A11 se impregna con 280 mg de  $Na_2PdCl_4$  en 100 ml de agua durante 6 horas. Se obtienen 3 g del catalizador.

Experimento Comparativo A

Se repite el Ejemplo B15 a excepción de que se utiliza la resina F en lugar de la resina del Ejemplo A11.

EJEMPLO B16

Se impregnan 7 g de resina G con 280 mg de  $Na_2PdCl_4$  disueltos en 100 ml de agua, durante 15 horas.

EJEMPLO A12

Se hierven 10 g de resina G con una solución de NaOH al 5 % durante 3 horas.

EJEMPLO B17

La resina del Ejemplo A12 se impregna con 280 mg de  $Na_2PdCl_4$  disueltos en 100 ml de agua, durante 15 horas.

1

EJEMPLO A13

Se hierven 10 g de resina H con una solución de NaOH al 5 %, durante 3 horas.

5

EJEMPLO B18

La resina del Ejemplo A13 se impregna con 280 mg de  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  disueltos en 100 ml de agua, durante 15 horas.

EJEMPLO B19

Se repite el Ejemplo B18 a excepción de que se utiliza resina H en lugar de la resina del Ejemplo A13.

10

EJEMPLO A14

Se hierven 10 g de la resina I con una solución al 5 % de NaOH, durante 3 horas.

EJEMPLO B20

15

La resina del Ejemplo A14 se impregna con 280 mg de  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  disueltos en 100 ml de agua, durante 15 horas.

EJEMPLO A15

20

Se repite el Ejemplo A12 a excepción de que la resina se hierve con solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  al 5 % durante 4 horas, en lugar de hacerlo con una solución de NaOH al 5 % durante 3 horas.

EJEMPLO B21

Se repite el Ejemplo B17 utilizando la resina del Ejemplo A15 en lugar de la del Ejemplo A12.

EJEMPLO A16

25

Se repite el Ejemplo A13 utilizando  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  al 5 % durante 4 horas en lugar de NaOH al 5 % durante 3 horas.

EJEMPLO B22

Se repite el Ejemplo B18 utilizando la resina del Ejemplo A16 en lugar de la del Ejemplo A13.

30

EJEMPLOS C44 a 51

Se determina la actividad de algunos de los catalizadores anteriores en la hidrogenación de un aceite de palma, 30 g en 136 ml de etanol, a 40°C y 1 atmósfera de hidrógeno. La Tabla IX contiene los resultados obtenidos.

TABLA IX

Ej. (C)	Cat.	Cantidad ppm <sup>1</sup>	Velocidad inicial <sup>2</sup>	Tiempo total <sup>3</sup>	IV	Trans	C <sub>16</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>18</sub> / C <sub>16</sub>	C <sub>18</sub> / C <sub>16</sub>
		Aceite inicial	-	-	-	0	45,6	4,3	38,5	10,8
44	B15	150	5	73	41,7	9	46,2	7,2	41,1	2,2
45	B16	225	12	31	41,1	9	46,3	9,1	40,3	2,7
46	B17	75	12	24	42,6	8	47,4	5,9	43,3	1,7
47	B18	75	11	86	42,2	7	47,0	5,8	43,3	1,6
48	B20	75	25	11	42,4	6	46,8	5,3	44,8	1,4
49	B7	75	22	23	43,2	6	46,5	5,8	43,9	2,1
		Aceite inicial	-	-	-	7	40,2	5,9	36,3	10,3
50	B21	75	20	16	44,9	11	40,7	7,2	49,8	1,8
51	B22	75	50	5	45,1	11	40,6	6,5	43,3	0,5

<sup>1</sup> sobre el aceite

<sup>2</sup> ml/minuto

<sup>3</sup> es decir, tiempo para absorber 280 ml de hidrógeno. Esta es la cantidad de hidrógeno requerida para disminuir el contenido en linoleico desde alrededor del 11 % a alrededor del 2 %.

EJEMPLOS C52 a 55

Los catalizadores B7 y B20 fueron ensayados además en la hidrogenación de 260 g de aceite de palma a 40°C, utilizando 1 atmósfera de hidrógeno. Los resultados se dan en

1 la Tabla X.

TABLA X

Ej. (C)	Cat.	Cantidad <sup>1</sup> ppm	Disolvente <sup>2</sup>	Tiempo total <sup>3</sup>	Trans	C <sub>16</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>18</sub> <sup>✓</sup>	C <sub>18</sub> <sup>✓</sup>
5			Aceite inicial	-	7	40,2	5,4	36,3	10,3
52	B7	20	etanol	70	14	40,9	7,1	43,1	1,5
53	B7	20	acetona	60	13	40,5	5,7	43,9	2,0
54	B20	20	etanol	103		40,1	8,2	41,3	4,0
55	B20	45	acetona	110		40,0	8,1	42,0	trazas

10

<sup>1</sup> como C44 - C51

<sup>2</sup> disolvente:aceite = 3:1 (volumen)

<sup>3</sup> como C44 - C51.

EJEMPLOS A17 a 20

15

Cuatro muestras de 10 g de resina C se calientan a reflujo durante 4 horas con una solución de NaOH al 5 %.

EJEMPLOS B23 a 26

20

Cada una de las resinas de los Ejemplos A17 a A20 se agita con 100 ml de una solución acuosa de 280 mg de Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> durante horas. Se obtienen 6 g de catalizador a partir de cada una de ellas.

EJEMPLO B27

Se repite el Ejemplo B23 a excepción de que se utiliza Na<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> en lugar de Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>.

25

EJEMPLO B28

Se agitan 5 g de la resina del Ejemplo A17 con 200 mg de RhCl<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O disueltos en 100 ml de agua, durante 15 horas.

30

EJEMPLO B29

Se agitan 5 g de la resina del Ejemplo A17 durante

1 4 horas con 200 mg de  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  disueltos en 100 ml de agua conteniendo 100 mg de NaCl.

EJEMPLO B30

5 Se agitan durante 2,3 horas g de la resina del Ejemplo A17 con 200 mg de  $\text{Na}_2\text{PtCl}_4$  disueltos en 20 ml de agua.

EJEMPLO A21

10 Se calientan a reflujo durante 4 horas 5 g de la resina C con una solución al 5 % de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Se obtienen 3,5 g de resina.

EJEMPLO B31

La resina del Ejemplo A21 se impregna con  $\text{RhCl}_3$  como en el Ejemplo B28.

EJEMPLO B32

15 La resina de una repetición del Ejemplo A21 se impregna con  $\text{RhCl}_3$  como en el Ejemplo B29.

EJEMPLO A22

20 Se calientan a reflujo 10 g de resina J con una solución al 5 % de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durante 4 horas y después con una solución al 5 % de NaOH durante 4 horas.

EJEMPLO B33

La resina del Ejemplo A22 se agita con 280 mg de  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  en 100 ml de agua durante 15 horas.

EJEMPLO A23

25 Se tratan 10 g de resina C con una solución al 5 % de NaOH en agua corriente, durante 5 horas a  $80^\circ\text{C}$ .

EJEMPLO B34

30 La resina del Ejemplo A23 se agita con 175 mg de  $\text{PdCl}_2$  y 107 mg de NaCl disueltos en 100 ml de agua corriente.

1

EJEMPLO A24

Se calientan a reflujo 10 g de resina C con una solución al 5 % de  $H_2SO_4$  durante 4 horas.

5

EJEMPLO B35

La resina del Ejemplo A24 se agita con 280 mg de  $Na_2PdCl_4$  en 100 ml de agua durante 15 horas.

10

EJEMPLO A25

Se repite el Ejemplo A24 a excepción de que después del tratamiento con  $H_2SO_4$ , la resina se agita en una solución al 5 % de NaOH, a la temperatura ambiente, durante 30 minutos.

15

EJEMPLO B36

Se repite el Ejemplo B35 utilizando la resina del Ejemplo A25 en lugar de la del Ejemplo A24.

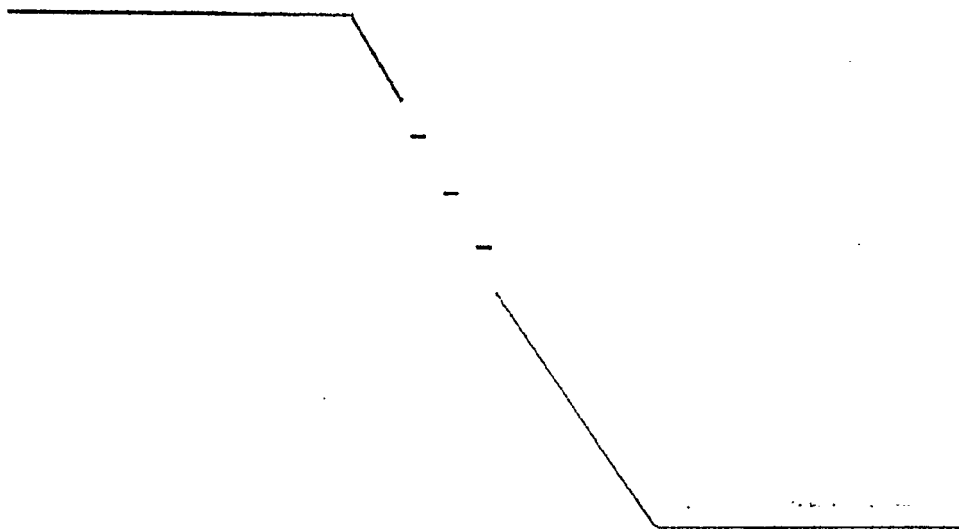
20

EJEMPLOS C56 a 68

Se determina la reproducibilidad de las hidrógenaciones utilizando los catalizadores de esta invención. Las condiciones son  $40^{\circ}C$ , 1 atmósfera de hidrógeno, 260 g de aceite y 950 ml de etanol. Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla XI.

25

30



1

TABLA XI

Ej. (C)	Aceite *	Cat.	Absorción total de H <sub>2</sub> , ml	Tiempo, minutos	Cantidad de catalizador, ppm**	
56	Aceite de palma	B24	2300	32	30	
5	" "	"	2380	37	30	
58	" "	"	2395	35	30	
59	" "	"	2080	70	20	
60	" "	"	2300	75	20	
61	Estearina de Mahua	"	1825	40	40	
10	" "	"	1900	43	40	
63	" "	"	1975	46	40	
64	Estearina de semi- lla de algodón	B23	6500	33	70	
65	" "	"	6500	56	70	
66	" " ***	"	7100	44	70	
15	67	" " ***	"	7180	48	70
68	" " ***	"	7100	50	70	

\* véase Tabla II

\*\* 1 ppm = 1 mg Pd/kg de aceite

20 \*\*\* fraccionado en seco

EJEMPLOS C69 a 73

25 La composición de ácidos grasos de los aceites de partida utilizados en los Ejemplos C56 a C68, de los ácidos grasos libres del aceite de oliva utilizados en el Ejemplo C72 y de los aceites endurecidos utilizando las mismas condiciones dadas en los Ejemplos C56 a C68, se encuentran en la Tabla XII. El catalizador utilizado fue el del Ejemplo B24.

30

TABLA XII

Ej. (C)	Aceite	Canti- dad cat. ppm	IV	Trans	C <sub>16</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>18</sub> <sup>√</sup>	C <sub>18</sub> <sup>√</sup>
5	- Aceite de palma	-		0	45,6	4,4	38,5	10,9
69		20	43,2	6	46,5	5,8	43,8	2,2
	- Estearina de Mahua	-		2,5	30,0	26,0	31,2	11,5
70		40	40,7	6	31,9	24,6	38,3	3,3
10	- Estearina de semilla de algodón	-	75,0	0	48,8	2,2	11,3	36,3
71		40	45,6	17	50,7	3,5	40,0	4,5
	- Acidos grasos libres del aceite de oliva	-	87,5	0	14,1	3,0	67,4	11,1
72		50	76,3	12	14,4	4,8	75,4	3,3
15	Comp. B <sup>*</sup>	100	64,3	18	13,8	15,9	64,7	2,6
	- Estearina de semilla de algodón <sup>***</sup>		98,0	0	29,2	2,5	17,5	47,5
73			58,0	22	29,7	4,8	56,0	4,0
	Comp. C <sup>**</sup>		58,0	35	29,3	4,5	56,3	4,2

20

\* Hidrogenado con catalizador de paladio en carbón (Engelhardt) a 50°C y 15 atmósferas de hidrógeno.

\*\* Hidrogenado con un buen catalizador de cobre a 185°C y 5 atmósferas de hidrógeno.

25

\*\*\* Fraccionado en seco.

EJEMPLOS C74 a 77

30

La Tabla XIII da los resultados de la hidrogenación de dos calidades de aceite de palma utilizando 20 ppm del catalizador del Ejemplo B24, 40°C, 260 g de aceite, 950 ml de disolvente y 1 atmósfera de hidrógeno.

TABLA XIII

Ej. (C)	Disolvente	Tiempo de reacción tal, min.	Absorción total de H <sub>2</sub> , ml	Trans	C <sub>16</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>18</sub> <sup>√</sup>	C <sub>18</sub> <sup>√</sup>	
5	- Aceite de palma A	-	-	7	40,2	5,4	36,3	10,3	
74	Etanol	70	2300	14	40,9	7,1	42,1	1,5	
75	Acetona	60	1850	13	40,5	5,7	43,9	2,0	
	- Aceite de palma B	-	-	0	45,6	4,4	38,5	10,9	
76	Etanol	70	2350	6	46,5	5,8	43,8	2,2	
10	77	Acetona	75	1875	6	46,5	4,8	44,2	2,1

EJEMPLOS C78 y 79

La Tabla XIV contiene los resultados obtenidos en la hidrogenación de estearina de semilla de algodón, utilizando 40 ppm de catalizador B19 pero por lo demás las condiciones utilizadas en los Ejemplos C74 a 77.

TABLA XIV

Ej. (C)	Disolvente	IV	Trans	C <sub>16</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>18</sub> <sup>√</sup>	C <sub>18</sub> <sup>√</sup>
20	Estearina de semilla de algodón		0	48,8	2,2	11,3	36,3
78	Etanol	45,6	17	50,7	3,5	40,0	4,5
79	Acetona	41,2	25	49,1	4,0	45,5	trazas

En los ejemplos de esta memoria, la estearina de semilla de algodón se ha preparado por fraccionamiento en disolvente salvo indicación en contrario.

El uso de acetona es más ventajoso de lo que pueden implicar los resultados de las Tablas XIII y XIV. Se habría obtenido un verdadero panorama si las hidrogenaciones con acetona y etanol se hubieran interrumpido al mismo nivel de linoleato.



EJEMPLOS C84 y 85

La Tabla XVI da los resultados obtenidos en la hidrogenación de aceite de palma utilizando los catalizadores B26 y B38 y las condiciones dadas en los Ejemplos C80 a C83, incluida la calidad de aceite.

TABLA XVI

Ej. (C)	Cat.	Cantidad ppm	Actividad*	Trans	C <sub>16</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>18</sub> <sup>√</sup>	C <sub>18</sub> <sup>√</sup>
84	B26	30	40	6	45,5	4,8	44,4	2,0
85	B38	30	55	6	44,7	5,0	45,3	2,0

\* Tiempo en minutos para absorber 1875 ml de hidrógeno.

EJEMPLOS C86, 87 y 88

La Tabla XVII da los resultados obtenidos utilizando las condiciones, incluida la calidad de aceite, dadas en los Ejemplos C80 a C83, excepto en los casos indicados. El catalizador es el del Ejemplo B34.

TABLA XVII

Aceite:

Ej. (C)	Disolvente	Disolvente	Actividad*	Cat. ppm	Trans	C <sub>16</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>18</sub> <sup>√</sup>	C <sub>18</sub> <sup>√</sup>
86	Acetona	1:3	44	44	6	45,5	5,2	44,8	2,2
87	Acetona	1:1,5	150	40	6	46,1	5,0	44,8	2,2
88	Acetona +6% H <sub>2</sub> O	1:3	122	30	6	45,7	5,4	44,0	2,5

\* Como en la Tabla XVI.

RESINA PARA EL EJEMPLO B39

En una columna se introducen 8 g de resina K y se pasan por la columna 100 ml de NaOH al 8 % a una velocidad de 0,1 BV/minuto. Después la resina se lava con alrededor de 10 BV de agua.

EJEMPLO B39

La resina se transfiere a un Erlenmeyer de 250 ml con  
teniendo 100 ml de agua y 280 mg de  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ . Después de agi-  
tar durante 15 horas, se filtra el catalizador, se lava con  
100 ml de agua y 25 ml de acetona y se seca a vacío durante  
30 minutos a la temperatura ambiente. Se obtienen 7,6 g de  
catalizador pulverizado.

RESINA PARA EL EJEMPLO B40

Se utiliza la misma técnica que para la resina del  
Ejemplo B39 a excepción de que, en lugar de solución de NaOH  
al 8 %, se pasa por la columna 100 ml de una solución de HCl  
al 10 %.

EJEMPLO B40

Se repite el Ejemplo B39 a excepción de que se utili-  
za la resina para el Ejemplo 40. Se producen 7,2 g de catali-  
zador en forma de polvo.

EJEMPLO A28

Se calientan a reflujo 10 g de resina K, durante  
4 horas, en un matraz de fondo redondo, con 100 ml de NaOH al  
5 %. Después de enfriar la resina se filtra y lava con 100 ml  
de agua.

EJEMPLO B41

Se repite el Ejemplo B39 a excepción de que se utili-  
za la resina del Ejemplo A28. Se producen 7,2 g de cataliza-  
dor en forma de polvo.

RESINAS PARA LOS EJEMPLOS B42 y B43

Estas se preparan como para los Ejemplos B39 y B40  
a excepción de que se utiliza resina L en lugar de resina C.  
Resina L (nombre comercial: Zerolite 325).

Se trata de una resina cambiadora de catión, unifun-

1 cional, fuertemente ácida, a base de una matriz de poliesti-  
reno reticulado con divinilbenceno. Su carácter ácido proce-  
de de los grupos ácido sulfónico. Los centros activos tota-  
les ascienden a 2,0 miliequivalentes/g.

5 EJEMPLO A29 (PARA EL EJEMPLO B44)

Se repite el Ejemplo A28 pero utilizando Resina L  
en lugar de resina C.

EJEMPLOS B42, 43 y 44

10 Se repite tres veces el Ejemplo B39 utilizando las  
resinas apropiadas (véase el anterior) y 170 g de PdCl<sub>2</sub> en  
lugar de 280 mg de Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>.

EJEMPLO A30

Se repite el Ejemplo A28 utilizando resina M en lu-  
gar de resina K.

15 Resina M (nombre comercial: Ambolite IRC 50)

Se trata de una resina cambiadora de catión, débil-  
mente ácida, sobre una matriz de poliestireno reticulada con  
divinilbenceno. Su carácter ácido procede de los grupos car-  
boxílicos.

20 EJEMPLO B45

La resina del Ejemplo A30 se impregna con 170 mg de  
PdCl<sub>2</sub> disueltos en 100 ml de agua. Después de secar, se obtie-  
nen 7,0 del catalizador producido.

EJEMPLO A31

25 Se repite el Ejemplo A30 a excepción de que se utili-  
za Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> al 5 % en lugar de NaOH al 5 %.

EJEMPLO B46

30 Se repite el Ejemplo B45 utilizando la resina del  
Ejemplo A31. Se obtienen 9,5 g de catalizador como polvo muy  
fino.

1

EJEMPLO A32

Se tratan 10 g de resina G con NaOH al 5 %, como se describe en el Ejemplo A28.

5

EJEMPLO B47

La resina del Ejemplo A32 se impregna con 280 mg de  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  en la forma descrita en el Ejemplo B39. Se obtienen 5,5 g de catalizador.

10

EJEMPLO A33

Se repite el Ejemplo A28 utilizando la resina M en lugar de la resina K y  $\text{NaHCO}_3$  en lugar de NaOH.

EJEMPLO B48

Se repite el Ejemplo B39 utilizando la resina del Ejemplo A33. Se obtienen 6,0 g de catalizador.

15

EJEMPLO B49

Se impregnan 7 g de resina M sin ningún tratamiento previo con 280 mg de  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  en la forma descrita en el Ejemplo B39. Se obtienen 6,5 g de catalizador.

20

EJEMPLOS C89 a 96

Los catalizadores de los Ejemplos B39 a B46 se ensayan en una reacción de hidrogenación. Para este fin, un reactor de vidrio de 2 litros, que se mantiene constantemente a una temperatura de  $40^\circ\text{C}$  y está provisto de un dispositivo de agitación, se llena con 260 g de aceite de palma refinado y 950 ml de acetona técnica destilada. Después de la adición del catalizador, la vasija de reacción se cierra y se lava con hidrógeno. La presión de hidrógeno se mantiene constantemente en 78 mm de mercurio. La reacción se inicia accionando el dispositivo de agitación. El curso de la reacción se detecta midiendo la absorción de hidrógeno. La actividad de los catalizadores se compara midiendo el tiempo ne-

25

30

1 cesario para absorber 1875 ml de hidrógeno, durante el cual el contenido en ácido linoleico del aceite de palma disminuye desde el 10 % al 2 % aproximadamente. Los resultados de estos experimentos se encuentran en la Tabla XVIII.

5 TABLA XVIII

<u>Ejemplo (C)</u>	<u>Catalizador</u>	<u>Cantidad de catalizador, mg Pd/kg de aceite</u>	<u>Actividad (minutos)</u>
89	B39	30	91*
90	B40	60	nula
10 91	B41	30	32
92	B42	30	63
93	B43	60	nula
94	B44	10	41
95	B45	15	51
15 96	B46	30	45**

\* Reacción interrumpida después de absorber 1700 ml de hidrógeno.

\*\* Reacción interrumpida después de absorber 1450 ml de hidrógeno.

20 En esta tabla se observa que las resinas en la forma  $Cl^-$  o  $H^+$  no son materiales de soporte adecuados. También se observa que puede obtenerse un apreciable aumento de actividad hirviendo las resinas con lejía.

25 Después de haber realizado estas experiencias, el aceite de palma endurecido de los Ejemplos C91, C94 y C95 se analiza sobre el contenido en IV, trans y composición de ácidos grasos. Los resultados se encuentran en la Tabla XIX.

1

TABLA XIX

	<u>IV</u>	<u>Trans</u>	<u>C<sub>16</sub></u>	<u>C<sub>18</sub></u>	<u>C<sub>18</sub><sup>√</sup></u>	<u>C<sub>18</sub><sup>√</sup></u>
Material de partida	52,8	0	45,7	4,4	38,4	10,0
Ejemplo C91	44,8	6	45,0	4,9	45,7	2,1
5     "    C94	44,9	7	45,9	4,8	45,0	2,0
"    C95	45,1	4	45,8	4,4	45,2	1,8

Es notable no solamente la gran selectividad que se puede obtener sino también la formación de una cantidad relativamente pequeña de isómeros trans.

10

EJEMPLOS C97, 98 y 99

Se utilizan los catalizadores de los Ejemplos B47, B48 y B49 para una reacción de hidrogenación. Un reactor de vidrio agitado, de 500 ml, se llena con 30 g de aceite de palma refinado y neutralizado y 100 ml de etanol. Después de añadir el catalizador, la vasija de reacción se cierra y se lava cuidadosamente con hidrógeno. La presión de hidrógeno se mantiene en 78 cm de mercurio y la temperatura en 40°C. La reacción se inicia poniendo en marcha el dispositivo de agitación. La actividad de los catalizadores se compara midiendo el tiempo necesario para absorber 280 ml de hidrógeno. Los resultados, junto con la composición en ácidos grasos del aceite endurecido, se encuentran en la Tabla XX.

15

20

25

30

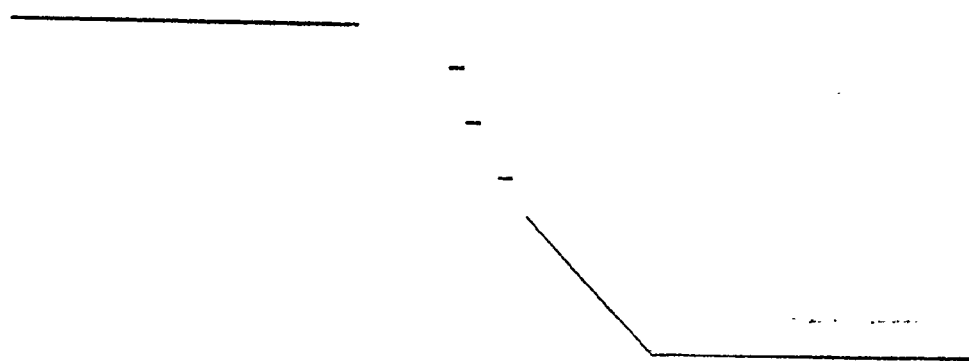


TABLA XX

Ej. (C)	Cat.	Canti- dad mg Pd/kg aceite	Acti- vidad (min.)	IV	Trans	C <sub>16</sub> +C <sub>16</sub> <sup>√</sup>	C <sub>18</sub>	C <sub>18</sub> <sup>√</sup>	C <sub>18</sub> <sup>√</sup>
97	B47	225	31	41,7	9	46,2	7,2	41,1	2,2
98	B48	75	24	41,1	8	46,4	5,9	43,3	1,7
99	B49	75	16	41,3	5	46,1	5,5	45,5	1,8
Material de parti- da		-	-		0	45,6	4,4	38,5	10,3

El tratamiento con lejía no solamente aumenta la actividad sino también la selectividad. De preferencia, la resina débilmente básica es además tratada previamente con una base más débil, como bicarbonato sódico.

EJEMPLOS A34 y B50

Se repiten los Ejemplos A28 y B41 utilizando resina D en lugar de resina K.

EJEMPLOS C100, 101 y 102

El catalizador del Ejemplo B50 es posteriormente probado en una reacción con hidrógeno sobre el aceite de palma de la Tabla XIX, ácidos grasos del aceite de palma y ácidos grasos del sebo. Los ácidos grasos del aceite de palma se obtuvieron a partir del aceite de palma por métodos corrientes conocidos. La hidrogenación se realizó en el reactor de los Ejemplos C97 a C99, con etanol como disolvente. Los resultados se encuentran en la Tabla XXI.

TABLA XXI

Ej. (C)	Subs- trato	Canti- dad mg Pd/kg aceite	Acti- vidad (min.)						
				IV	Trans	C <sub>16</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>18</sub> <sup>✓</sup>	C <sub>18</sub> <sup>✓</sup>
5	100 Aceite de palma	150	4	44,4	6	45,6	5,8	43,7	2,8
	101 Acidos grasos li- bres del aceite de palma	150	2	45,9	6	46,1	6,0	44,7	2,2
10	102 Acidos grasos li- bres del sebo	150	2	47,2	10	24,9	17,5	42,2	2,0
	Acidos grasos li- bres del sebo (blanco)		-	56,6	6	24,8	15,5	38,7	7,0

15 Es notable que no se encuentra ninguna diferencia en la selectividad y en la formación de isómeros trans entre el aceite y los correspondientes ácidos grasos libres.

EJEMPLOS C103 a 107

20 Se utiliza el catalizador del Ejemplo B45 para una reacción de hidrogenación sobre estearina de semilla de algodón, ácidos grasos del aceite de oliva y aceite de soja, en las condiciones y en el aparato descritos en los Ejemplos C86 a C93. Los resultados se encuentran en la Tabla XXII.

25

30

TABLA XXII

Ej. (C)	Aceite	Cat.	Canti- dad mg/ kg de aceite	IV	Trans	C <sub>16</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>18</sub> <sup>√</sup>	C <sub>18</sub> <sup>√=</sup>	C <sub>18</sub> <sup>√≡</sup>
103	Estearina de semilla de algodón fraccionada	B45	90	55,3	23	30,7	4,2	59,6	0,3	
104	id.	Cu <sup>*</sup>	6000	58,3	35	29,3	4,5	56,3	4,2	
	Material de partida	-	-	98,0	0	29,2	2,5	17,5	47,5	
105	Acidos gra- sos libres del aceite de oliva	B45	20	77,5	8	13,2	4,2	78,5	3,5	
106	id.	Pd/C <sup>**</sup> 5%	100	64,3	18	13,8	15,8	64,7	2,6	
	Material de partida	-	-	87,5	0	14,1	3,0	69,4	11,1	
107	Aceite de soja	B45	30	115	11	11,4	4,2	36,8	42,3	3,5
	Material de partida	-	-			10,9	3,9	23,1	53,2	7,5

\* 185°C e hidrógeno a una presión de 5 atmósferas

\*\* 50°C e hidrógeno a una presión de 15 atmósferas.

El catalizador del Ejemplo B45 es superior a los otros catalizadores en lo que se refiere a su actividad, selectividad y formación de isómero trans. El aceite del Ejemplo 107 indica que el aceite de soja hidrogenado de acuerdo con la invención es un aceite de mesa aceptable.

EJEMPLOS B51 y 52

Partiendo de resina G, se preparan dos catalizadores por el método indicado para la resina del Ejemplo B39, a excepción de que el vehículo de un catalizador (B51) es tratado previamente con 100 ml de solución de NaOH al 8 % y el otro (B52) con 100 ml de una solución de bicarbonato sódico

1      ál 8 %.

EJEMPLOS C108 y 109

5      Se determina la actividad de los catalizadores B51 y B52 en la hidrogenación del aceite de palma en la forma descrita en los Ejemplos C86 a C93. Se observa que con una cantidad de catalizador de 30 mg de Pd/kg de aceite, ninguno de ellos es capaz de absorber 1875 ml de hidrógeno.

10     Con el catalizador B51, la reacción se detiene al cabo de 65 minutos una vez que se han absorbido 1450 ml de hidrógeno; con el catalizador B52, la reacción se detiene al cabo de 46 minutos una vez absorbidos solamente 580 ml de hidrógeno. La conversión en la forma OH<sup>-</sup> de la resina mediante una técnica de columna normal no produce buenos materiales de soporte.

15                                   EJEMPLO C110

20     A partir de los ácidos grasos del aceite de palma del Ejemplo C98, se prepara jabón sódico. En el reactor del Ejemplo C94 se introducen 30 g de este jabón sódico. Después de la adición de 75 mg de Pd/kg de sustrato del catalizador del Ejemplo B41, se lleva a cabo una reacción de hidrogenación a 40°C y 1 atmósfera de presión de hidrógeno. El disolvente de esta experiencia es una mezcla de 75 ml de agua y 75 ml de etanol. Al cabo de 40 minutos, se interrumpe la reacción una vez que se han absorbido 100 ml de hidrógeno. La mezcla de jabones sódicos se convierte posteriormente en los correspondientes ésteres metílicos. El análisis por cromatografía de gas-líquido indica que el contenido en ácido linoleico del jabón de ácido graso del aceite de palma ha disminuído desde el 10,0 % al 5,2 %. El contenido en forma trans es del 3 %.

25

30

EJEMPLO C111

1 Se utiliza el catalizador del Ejemplo B44 para la hidrogenación de aceite de palma en tetrahidrofurano como disolvente, en el reactor y bajo las condiciones del Ejemplo  
5 C86. Es necesario un tiempo de 100 minutos para absorber 1875 ml de hidrógeno a una cantidad de catalizador de 30 mg de Pd/kg de aceite. El contenido en ácido linoléico del aceite de palma ha disminuído desde el 10 % al 2 %. Se forma  
10 0,5 % de ácido esteárico, siendo el contenido en forma trans del producto el 8 %.

EJEMPLO C112

15 Se utiliza el catalizador del Ejemplo B41 para la hidrogenación de aceite de palma, en el reactor y bajo las condiciones del Ejemplo C94. El disolvente utilizado durante este experimento es ácido acético. La cantidad de catalizador utilizada es de 125 mg de Pd/kg de aceite. Después de un tiempo de hidrogenación de 16 minutos, se interrumpe la  
20 reacción. El análisis de ácidos grasos indica que el contenido en ácido linoléico ha disminuído desde el 10 % al 4,3 % y que se ha formado 1,5 % de ácido esteárico. El contenido en forma trans es del 7 %.

EJEMPLO C113

25 Se utiliza el catalizador del Ejemplo B41 para efectuar una reacción de hidrogenación sobre dinitrotolueno. La reacción se lleva a cabo en el reactor y bajo las condiciones del Ejemplo C86. El reactor se llena con 63 mg de ácido oxálico, 20 ml de agua, 80 ml de etanol, 15 milimoles de dinitrotolueno y 0,1 milimoles de catalizador. Después de un tiempo de reacción de 5 horas, ya no se absorbe más hidrógeno. El análisis indica que el 99 % del dinitrotolueno  
30

1 ha sido convertido en la correspondiente diamina.

EJEMPLOS A35 a 38

5 Se calientan a reflujo durante 4 horas 5 g de cada una de las resinas A, D, F y J, respectivamente, con 5 g de NaOH en 100 ml de agua.

EJEMPLOS B53 a 56

10 La resina de los Ejemplos A35 a A38 se tratan con  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  como se describe en el Ejemplo B39, a excepción de que se utilizan 200 mg de  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ . La hidrogenación del aceite de palma, el catalizador del Ejemplo B56 no es activo y los catalizadores de los Ejemplos B53 a 55 son activos.

15 La capacidad total de intercambio y la capacidad de intercambio de grandes moléculas antes y después del tratamiento ha sido medida para varias resinas. Los resultados se encuentran en la Tabla XXIII.

TABLA XXIII

Resina	Tratamiento	Capacidad total de intercambio, miliequivalentes/g	Capacidad de intercambio, miliequivalentes/g para grandes moléculas	
			Antes	Después
20 A	Ejemplo A35	3,5	0,30 <sup>2</sup>	2,1 <sup>2</sup>
D	Ejemplo A36	4,0	0,90 <sup>2</sup>	2,9 <sup>2</sup>
F	Ejemplo A37	3,5	1,3 <sup>2</sup>	2,2 <sup>2</sup>
J	Ejemplo A38	3,5	0,15 <sup>2</sup>	0,6 <sup>2</sup>
25 K	Ejemplo A28	4,0		2,2 <sup>3</sup>

1. Medido como se describe en A.I. Vogel, Quantitative Inorganic Analysis, 3<sup>a</sup> Edición, Londres, 1965.

2. Medido como sigue: se secan 5 g de la resina, se convierten en la forma  $\text{Cl}^-$  con 100 ml de HCl, se lavan con agua hasta que el filtrado está exento de cloruros y se seca.

30



1 terizado porque el porcentaje de los centros activos es superior al 50%.

5 7. Procedimiento según la reivindicación, 6 caracterizado porque el porcentaje de los centros activos es superior al 60%.

10 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la cantidad de centros activos fácilmente accesibles a las grandes moléculas en la resina final es de 0,7 miliequivalentes/gramo como mínimo.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la cantidad de los mencionados centros activos es de por lo menos 1 miliequivalente/gramo.

15 10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la cantidad es de por lo menos 2 miliequivalentes/gramo.

11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la resina es estable a 30°C.

20 12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la resina no es estable a 100°C.

25 13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el tratamiento se realiza con una base.

14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque el tratamiento dura 4 horas a temperatura de reflujo, en una solución acuosa al 5% de la base.

30 15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque el tratamiento se

1 realiza a una temperatura superior a 80°C.

16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque el tratamiento dura 10 horas a temperatura ambiente.

5 17. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN PORTADOR DE CATALIZADOR.

10 18. Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de cuarenta y cinco páginas mecanografiadas.

Madrid, 16 de Junio 1.975

BERNARDO UNGRIA

P.P.A.



15

20

25

30