



ESPAÑA

19 ES	21	NUMERO	463.310	20 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION	18-10-77	

20 OCT. 1978

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

A1 463.310 781116 C11C 3/12

50 PRIORIDADES:	52 FECHA	53 PAIS
51 NUMERO		
733.348	18-10-76	EE.UU.
778.710	17-3-77	" "

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B01J	

54 TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA HIDROGENACION CATALITICA DE UN ACEITE GLICERIDO"

71 SOLICITANTE (S)

SCM CORPORATION (241018 Case I-2320 A/B)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

299 Park Avenue, Nueva York, Nueva York, Estados Unidos de América.

72 INVENTOR (ES)

John Michael Hasman

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 67.255)

67255

El presente invento se refiere a un procedimiento para hidrogenar catalíticamente un aceite de triglicérido y, más particularmente, a la hidrogenación, rápida en extremo, de un aceite que contiene un jabón contaminante.

Hasta ahora, se ha propuesto hidrogenar catalíticamente un aceite en presencia de un catalizador de níquel, de un catalizador de cromita de cobre (opcionalmente, un óxido metálico estabilizado), o de una combinación de estos dos catalizadores. De modo característico, el aceite se retoca para evitar que se rancie o se elabora en un producto de consistencia de manteca (VI de 60 a 65) cuando se emplea la combinación de los dos catalizadores. El aceite de la alimentación se ha refinado para eliminar el jabón contaminante y el ácido graso libre que tienden a empobrecer a los catalizadores y a hacer que se vuelvan ineficaces en el procedimiento de hidrogenación. El presente invento hace posible ahora hidrogenar catalíticamente el aceite, en presencia de proporciones relativamente

grandes del jabón contaminante y del ácido graso libre. El presente procedimiento de hidrogenación se desarrolla de manera muy rápida cuando se trata de obtener un producto consistente en un aceite hidrogenante que tenga un valor de yodo de 60 a 100, y de un modo sorprendentemente rápido cuando se obtiene un producto estearina con un valor de yodo menor de 30.

El aceite de glicérido se hidrogena convenientemente con gas hidrógeno en una zona de hidrogenación, en condiciones apropiadas para hidrogenar el aceite de glicérido, con el fin de obtener como producto un aceite hidrogenado. El procedimiento de hidrogenación se desarrolla de una manera materialmente insensible a la presencia de dichos contaminantes, ante un catalizador de hidrogenación basado en níquel y ante un catalizador auxiliar consistente en cromita de cobre. El catalizador de níquel tiene una concentración que excede el 0.02% por peso del aceite, y el catalizador auxiliar se encuentra en una proporción mínima del 0.25% por peso del aceite. La concentración del jabón contaminante está cuando menos en el umbral para ejercer su efecto depresivo en el procedimiento de hidrogenación, pero no excede el 0.25% por peso del aceite. El procedimiento de hidrogenación se interrumpe después de un aumento considerable en la saturación del aceite. En una modalidad preferida del presente invento,

el aceite se hidrogena en presencia del sistema que consta de un catalizador y de un catalizador auxiliar, a un Valor de Yodo intermedio mínimo del 10% menos que el Valor de Yodo del aceite que se introduce en el procedimiento de hidrogenación. En seguida, el aceite se somete a una segunda etapa de hidrogenación, sólo en presencia del catalizador de níquel, para obtener como producto la estearina hidrogenada, de una manera extremadamente rápida.

La figura 1 es una gráfica a escala que indica el Valor de Yodo en una serie de tandas de hidrogenación comparativas, como función del tiempo de la hidrogenación.

La figura 2 es una gráfica a escala que indica las velocidades de hidrogenación de tres de las tandas que se reportan en la figura 1, como función de la concentración del catalizador de níquel.

La figura 3 es una gráfica a escala que muestra el efecto depresor que ejerce el jabón en el procedimiento de hidrogenación cuando se utiliza únicamente el catalizador de níquel, en comparación con el uso del presente invento, trazando el Valor de Yodo como función del tiempo de la hidrogenación.

La figura 4 es una gráfica a escala que indica el Valor de Yodo obtenido en una serie que consta de seis

tandas de hidrogenación de acuerdo con la modalidad del presente invento que se lleva a cabo en dos etapas, como función del tiempo de la hidrogenación.

La figura 5 es una gráfica a escala que indica el Valor de Yodo intermedio para determinar la hidrogenación primaria de cinco de las tandas que aparecen en la figura 4, como función del tiempo total de la hidrogenación, a un Valor de Yodo de 3 de los productos consistentes en estearina.

La figura 6 es una gráfica a escala que indica el Valor de Yodo que se obtiene en una serie de tandas de hidrogenación comparativas, así como en la Tanda 2 que se ve en la figura 4, como función del tiempo de la hidrogenación.

La figura 7 es una gráfica a escala que indica el Valor de Yodo que se obtiene en una serie de tandas de hidrogenación comparativas, así como en la Tanda 6 que se observa en la figura 4, como función del tiempo de la hidrogenación.

Los dibujos se describen de un modo más completo en los Ejemplos que siguen.

El jabón contaminante en el aceite de glicérido muestra un efecto depresor en el procedimiento de hidrogenación, que empobrece al catalizador de hidrogenación y lo vuelve ineficaz en el procedimiento de hidrogena-

ción. Los catalizadores de hidrogenación convencionales, en su mayoría, pueden tolerar niveles muy bajos de jabón en el aceite, aunque hay un umbral de concentración del jabón en el cual éste empieza a manifestar su efecto depresor en el procedimiento de hidrogenación. Cuando se lleva a cabo un procedimiento de una etapa, con la combinación de catalizador de níquel y catalizador auxiliar, el umbral de concentración del jabón aparece al 0.01% por peso del aceite. Por lo general, las concentraciones de jabón inferiores a este nivel pueden superarse en forma adecuada utilizando niveles más grandes de los catalizadores de hidrogenación convencionales. A un nivel superior al aludido, el aumento en la concentración del catalizador no suprime de una manera efectiva el efecto depresor que produce el jabón en el procedimiento de hidrogenación. Un ajuste generalmente proporcional del catalizador auxiliar consistente en cromita de cobre, con respecto a la concentración del jabón, suprime efectivamente el efecto depresor sobre el procedimiento, como se demostrará con claridad en lo sucesivo. En una modalidad preferida del presente invento, en la cual una etapa secundaria sólo con níquel sigue a la etapa anterior que utiliza la combinación de catalizadores, se ha observado que el nivel de umbral del jabón es de alrededor del 0.003% por peso del aceite. La concentración máxima de jabón que

puede manipular el presente invento, según se determinó, es del 0.25% por peso del aceite. Los Ejemplos describen lo anterior de un modo más completo.

El Valor de Yodo inicial del aceite de la alimentación depende de la selección que en particular se haga del aceite, y puede variar desde uno tan pequeño como de 10-25 hasta uno tan alto como de 150-210; en numerosos aceites que tengan un valor de yodo comprendido entre dichas escalas. La hidrogenación primaria, en presencia del sistema que consta de un catalizador y de un catalizador auxiliar, se desarrolla a una velocidad materialmente constante y con bastante rapidez, aun en presencia del jabón contaminante. Tal como se emplea en la presente, la expresión "hidrogenación primaria", se refiere al uso del sistema de catalizador y catalizador auxiliar para hidrogenar catalíticamente el aceite de glicérido, ya sea que dicho sistema se utilice como procedimiento total, o como una primera etapa seguida de una etapa secundaria sólo con níquel, para formar una estearina.

La hidrogenación primaria continúa hasta que se manifiesta cuando menos un aumento considerable en la saturación del aceite. En el aspecto más amplio del invento, utilizando el sistema de catalizador y catalizador auxiliar para un procedimiento de hidrogenación de una

etapa, la expresión "aumento considerable en la saturación del aceite" significa que el VI final del aceite es menor de 100; entre 60 y 70 cuando se desea en el aceite una consistencia de manteca, y menor de 30 cuando se desea un producto estearina. En una modalidad preferida del presente invento, en la cual sigue una etapa secundaria sólo con níquel, la expresión "aumento considerable en la saturación del aceite" (a partir de la hidrogenación primaria) significa una reducción aproximada y mínima del 10% del VI del aceite que se introduce en el procedimiento. El VI final del producto hidrogenado, retirado de la zona secundaria, es inferior a 30 para elaborar una estearina.

Cuando el presente invento se desarrolla como un procedimiento de una etapa, utilizando la combinación de catalizador y catalizador auxiliar, el aceite de la alimentación puede contener de 0.01 a 0.25 por ciento por peso de un jabón contaminante. Tal como se practica comúnmente, la hidrogenación requiere que el contenido de jabón en el aceite sea de 0.001 a 0.003 por ciento por peso, o menos. Las refinerías comerciales pueden producir generalmente un aceite de esta calidad, aunque los costos de la refinación pueden elevarse cuando se necesita un aceite más puro. El presente invento permite el uso de un aceite más crudo para la hidrogenación y, por tanto, reduce los costos de la refinación.

Por lo general, el catalizador auxiliar se presenta en la zona en una cantidad mínima de 0.25 por ciento por peso, basada en el peso del aceite contenido en la zona, para mantener la velocidad y la eficiencia del procedimiento. El catalizador auxiliar puede estar presente hasta en un 3 por ciento por peso, o más, según la concentración de jabón contaminante en el aceite de la alimentación.

El catalizador de níquel se encuentra en la zona en una cantidad mayor de 0.02 por ciento por peso, cantidad que puede variar de 0.025 a 0.3 por ciento por peso, o más. A estos niveles altos de catalizador de níquel, el presente procedimiento se desarrolla de manera muy rápida, independientemente del tipo de producto hidrogenado que se elabore. En consecuencia, el presente procedimiento de hidrogenación puede lograr un producto estearina (con un VI que no excede considerablemente de 30) de un modo sorprendentemente rápido. Por lo común, se requieren tiempos de hidrogenación de sólo una hora para obtener un VI de 30, y entre una y cuatro horas para que el VI del producto hidrogenado sea de 0 a 5.

El presente procedimiento permite obtener también productos menos hidrogenados, de un VI que no es mayor de 100 y, de manera característica, comprendido entre 60 y 100, prefiriéndose una escala de 60 a 70 de VI cuando se desea una consistencia de manteca. Los tiempos breves

de hidrogenación que se experimentan en la presente son igualmente independientes de la concentración de jabón contaminante en el aceite de la alimentación. El ácido graso contenido en el aceite tiende también a suprimir la hidrogenación, ya que muestra ser refractario a ésta. El presente procedimiento se lleva a cabo de una manera materialmente insensible a la presencia del ácido graso libre.

Cuando el presente invento se efectúa como un procedimiento de dos etapas, utilizando la combinación de catalizador y catalizador auxiliar como una etapa primaria para hidrogenar el aceite a un VI intermedio, la determinación del VI intermedio depende de varios factores, de los cuales, dos de los que más influyen consisten en la concentración del jabón contaminante en el aceite y en el VI inicial del aceite de la alimentación. En cuanto a este último factor, el VI intermedio debe ser, cuando menos, 10% menor que el VI inicial del aceite introducido en la zona de hidrogenación primaria. El 10% de disminución en el VI durante la hidrogenación primaria se aplica, en particular, a aceites de alimentación que tienen un VI inicial de 10 a 30 o un poco más. Tratándose de aceites de alimentación que tengan un VI inicial de 50 a 100 y, en especial, de aceites con un VI de 100 a 200, hay una escala un poco más amplia de Valores de

Yodo que permiten una hidrogenación práctica y rápida, de acuerdo con el presente procedimiento. En estos casos, el VI intermedio puede variar desde una proporción tan baja como la de 10 a 20 hasta una de 80 a 100, e incluso a una tan alta como la de 130 a 160, según el aceite de alimentación que se seleccione.

Aunque el VI intermedio del aceite, después de terminar la hidrogenación primaria, puede encontrarse en una amplia escala de Valores de Yodo, hay un VI intermedio (o banda angosta de los Valores de Yodo intermedios) que parece llevar a un grado óptimo el presente procedimiento. En un caso específico, un aceite de soya (VI inicial de alrededor de 134) se hidrogenó en la zona de hidrogenación primaria a Valores de Yodo intermedios comprendidos, aproximadamente, entre 45 y 113. Todas estas pruebas se incluyen dentro de la finalidad del presente invento, con tiempos totales de hidrogenación de 0.467 horas a 0.92 horas (de 28 a 55 minutos) en ambas zonas, para dar lugar a un producto estearina (VI de 0 a 3) retirado de la zona secundaria. A un VI intermedio, de alrededor de 96, el tiempo total de la hidrogenación se redujo al mínimo y la velocidad de la hidrogenación (cambio en el VI por unidad de tiempo) de la zona secundaria se llevó a un máximo. Más datos al respecto se encuentran en los Ejemplos que siguen.

Asimismo, la concentración de jabón contaminante en el aceite de alimentación representa un factor influyente que gobierna, en parte, la extensión de la hidrogenación primaria, o sea, el VI intermedio del aceite al concluir la hidrogenación primaria. En términos generales, el VI intermedio es inversamente proporcional a la concentración de jabón contaminante en el aceite, permitiéndose Valores de Yodo intermedios mayores en concentraciones de jabón relativamente pequeñas, y Valores de Yodo intermedios menores generalmente convenientes en concentraciones de jabón relativamente grandes. El aceite de alimentación del presente procedimiento puede contener de 0.003 a 0.25 por ciento por peso de jabón contaminante, y el presente procedimiento de hidrogenación se desarrolla de un modo materialmente insensible a la presencia del jabón en el aceite de alimentación. Otro tratamiento al respecto se encuentra en los Ejemplos que siguen.

Entre otros varios factores que afectan al presente procedimiento se incluye a los siguientes: la presencia, en el aceite de alimentación, de contaminantes como son fosfátidos, hierro, ácido graso libre, etc.; condiciones de hidrogenación como la temperatura y la presión del gas hidrógeno; la concentración de los catalizadores en cada zona de hidrogenación; la eficiencia y la extensión del contacto del catalizador con el gas hidrógeno

y con el aceite que, de manera característica, se controlan mediante una mezcla; la forma de operación del procedimiento, es decir, por tandas o por una operación continua, y otros factores conocidos en la técnica. El ajuste y el equilibrio de estos factores puede ser delicado a veces, aunque una disposición correcta del procedimiento de hidrogenación puede reducir el número de variables a unas cuantas para facilitar el control y la eficacia del procedimiento total. Los detalles precisos del funcionamiento del presente procedimiento se determinan y correlacionan de la mejor manera para obtener una hidrogenación eficiente y económica de acuerdo con el presente procedimiento.

Diversos beneficios, inesperados y sorprendentes, se logran mediante el presente procedimiento, algunos de los cuales, si bien se reconocen, no se comprenden de una manera completa. Uno de ellos consiste en que el procedimiento puede manejar aceites de alimentación que tienen diversas concentraciones de jabón contaminante de un modo eficiente y permanecer materialmente insensibles a dicho jabón. Otro beneficio estriba en que la hidrogenación secundaria que se lleva a cabo hidrogenando sólo con níquel mejora de una manera inesperada y considerable. Un beneficio más reside en que la mejora considerable en la hidrogenación secundaria (tanto en la velocidad como

en el tiempo de la hidrogenación), y en los tiempos breves totales de la hidrogenación en ambas zonas, se obtiene en una amplia escala de Valores de Yodo intermedios, lográndose un grado óptimo del procedimiento a Valores de Yodo intermedios relativamente grandes, que corresponden a tiempos más breves de hidrogenación primaria. Muchos otros beneficios se obtienen mediante el presente procedimiento, como se hará evidente de la presente descripción.

Refiriéndonos a la hidrogenación primaria, el catalizador auxiliar se encuentra generalmente presente en la zona en una cantidad mínima de 0.25 por ciento por peso, basada en el peso del aceite contenido en la zona, para mantener la velocidad y la eficiencia del procedimiento. El catalizador auxiliar puede encontrarse hasta en un 3 por ciento por peso, o más, según la concentración de jabón contaminante en el aceite de la alimentación. El catalizador de níquel se encuentra en la zona de hidrogenación primaria en una cantidad mayor del 0.02 por ciento por peso, cantidad que puede variar de 0.025 a 0.3 por ciento por peso, o más. A estos niveles grandes del catalizador de níquel, el presente procedimiento se desarrolla muy rápidamente, al nivel de VI intermedio seleccionado del aceite.

Durante la hidrogenación secundaria, la concen

tración del catalizador de níquel varía de 0.01 a 0.30 por ciento por peso, de manera conveniente, entre 0.05 y 0.20 por ciento por peso y, de preferencia, de 0.05 a 0.15 por ciento por peso. Evidentemente, el catalizador auxiliar que actúa en la etapa de hidrogenación primaria ha suprimido el efecto del jabón contaminante lo suficiente como para que, durante la hidrogenación secundaria, se elimine o, cuando menos, se vuelva innecesario y costoso.

El catalizador de níquel para la hidrogenación puede estar o no sostenido en una base, para la hidrogenación primaria y/o para la secundaria. Los materiales de base característicos incluyen: alúmina, gel de sílice, carbón activado y otros semejantes. El catalizador de níquel puede elaborarse descomponiendo térmicamente el formiato de níquel u otra sal de níquel termolábil en un aceite graso, a una temperatura de 219° a 232°C., o precipitando una sal de níquel en un vehículo inerte, a lo cual sigue una reducción con gas hidrógeno. Igualmente, el catalizador de níquel puede prepararse mediante el tratamiento de hidróxido de níquel electrolíticamente precipitado, el cual puede prepararse por el paso de una corriente directa a través de una celda, usando el níquel como el ánodo y, como un electrolito, una solución diluida de una sal alcalina de un ácido débil. El hidróxido

de níquel así preparado puede reducirse convencionalmente, por ejemplo, en presencia de gas hidrógeno. La manera en que el catalizador hidrogenante de níquel se elabora en particular no constituye un factor crítico del presente invento, ya que éste emplea los catalizadores de níquel que se conocen bien y se emplean actualmente en la técnica. Para los fines presentes, la expresión "catalizador de níquel" se refiere al contenido en níquel metálico de dicho catalizador.

El catalizador auxiliar, que consiste en cromita de cobre, puede suministrarse sostenido o no sostenido sobre una base. El catalizador auxiliar de cromita de cobre puede estabilizarse con un óxido de metal alcali notérreo, como el óxido de bario o el óxido de calcio, o con un óxido de metal multivalente, por ejemplo, el óxido de manganeso, aunque esto no es esencial. De modo característico, el material óxido estabilizante varía del 4% al 8% por peso del catalizador auxiliar. La proporción molar entre los componentes cobre y cromita del catalizador auxiliar no representa un factor crítico, pues dichos componentes pueden estar en las cantidades que se han utilizado comúnmente hasta ahora en la técnica de la hidrogenación. En forma característica, la proporción molar de dichos componentes es de 1:1. Aunque el catalizador de níquel y el catalizador auxiliar pueden depositarse

simultáneamente sobre un vehículo inerte, o suministrarse por separado en mezcla sobre una base, en el presente invento no es esencial que el catalizador y el catalizador auxiliar se encuentren juntos en la zona de hidrogenación primaria durante esta hidrogenación.

Aunque el catalizador y el catalizador auxiliar constituyen una combinación sinérgica en la etapa de hidrogenación primaria, se cree que ciertos efectos dominantes pueden atribuirse a cada uno de ellos individualmente en el presente procedimiento.

Al parecer, el catalizador auxiliar de cromita de cobre funciona como un supresor del jabón contaminante, de modo que su concentración en la zona de hidrogenación puede correlacionarse y ajustarse de manera ampliamente proporcional a la concentración del jabón contaminante (y, hasta cierto grado, a los fosfátidos y al ácido graso libre) contenido en el aceite de la alimentación. Sin embargo, la concentración del catalizador auxiliar debe ser de una cantidad mínima de alrededor de 0.25 por ciento por peso, basada en el peso del aceite que se encuentra en la zona de hidrogenación primaria, para mantener la velocidad general y la eficiencia del procedimiento de hidrogenación. Por lo común, en el procedimiento puede utilizarse una proporción tan grande como la del 3 por ciento por peso del catalizador auxiliar. Si bien pueden

permitirse proporciones más grandes, deben tenerse en cuenta costos más altos. Así pues, parece que el catalizador de níquel funciona como principal (aunque no el único) agente catalítico que contribuye a la absorción de hidrógeno por el aceite. Para obtener la velocidad y la eficiencia totales del procedimiento, el catalizador de níquel debe encontrarse, en una proporción por peso mayor del 0.02 por ciento por peso, la cual puede variar del 0.025 al 0.3 por ciento por peso, o más, durante la hidrogenación primaria.

Las fuentes características del aceite son: aceites vegetales (incluyendo el aceite de nuez), la grasa animal, el aceite de pescado, etc. Los aceites vegetales incluyen a los aceites de coco, maíz, semilla de algodón, linaza, oliva, palma, almendra de palma, cacahuate, cártamo, soya, girasol y otros aceites vegetales semejantes. Los aceites se refinan para eliminar de ellos varias impurezas, como son ácidos grasos libres, fosfátidos, productos no saponificables que comúnmente se designan como materiales mucilaginosos, etc. Para los fines de este invento, un aceite es un éster completo de glicerol y ácido graso (triglicérido), cuyo ácido graso tiene cierta insaturación. De preferencia, el aceite es comestible.

Un aceite refinado con un álcali es un material de carga principal para este propósito. La refinación de

los aceites con un álcali se reseña en los textos siguientes: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2a. edición, volumen 8, páginas 798-811 (Interscience Publishers, Nueva York, Nueva York, 1965); y Bailey's Industrial Oil and Fatty Products, 3a. edición, páginas 719-896 (Interscience Publishers, Nueva York, Nueva York, 1964). Estos mismos textos, en los pasajes que se citan, describen también la hidrogenación de los aceites. Dichos pasajes se incorporan expresamente a la presente como referencias.

El aceite refinado con álcali es un material principal de alimentación para este procedimiento, aunque debe entenderse que, de manera conveniente, el aceite puede ser refinado con vapor, desacidificado por técnicas de destilación al alto vacío, o refinado de otro modo. Básicamente, la refinación con álcali incluye el tratamiento del aceite con sosa cáustica concentrada (de 10 a 20° Baumé) para eliminar las impurezas aludidas. Por lo general, un exceso de la solución cáustica (para neutralizar todos los ácidos grasos libres presentes) se mezcla con el aceite a una temperatura de 21.1° a 32.2°C, lo cual hace que se forme una emulsión. En seguida, dicha emulsión se calienta a 57°-63°C para desmenuzarla, y el aceite refinado con álcali que resulta se recupera por técnicas comunes, por ejemplo, por filtración, decantación,

centrifugación, etc. Los productos secundarios que se forman al desmenuzarse la emulsión incluyen jabones alcalinometálicos de ácidos grasos libres, gomas, fangos y fosfátidos. Por lo común, estos productos son enviados a un tratamiento de recuperación por separado, v.gr.: haciendo que los ácidos grasos broten de los jabones. Para los fines presentes, el procedimiento funciona de un modo eficaz y económico en todos los aceites refinados con álcali, independientemente del procedimiento de refinación con álcali que se emplee en particular.

El presente procedimiento de hidrogenación reduce el número de ligaduras etilénicas en las cadenas del ácido graso, para obtener materiales de un VI bajo comparativo, y puede usarse para obtener la saturación práctica de dichas ligaduras. Como se acostumbra comercialmente, la hidrogenación de los aceites entraña un procedimiento de fase líquida, en el cual, se dispersa hidrógeno gaseoso en el aceite calentado, bajo la influencia de un catalizador sólido. Aunque se practican métodos continuos de hidrogenación, la mayor parte de las operaciones comerciales actuales de hidrogenación emplean un procedimiento por tandas con un catalizador de hidrogenación desmenuzado en partículas; dicho catalizador se separa, por lo general, del producto aceite hidrogenado.

Las operaciones de hidrogenación del presente

invento incluyen la introducción de un aceite refinado con álcali en un reactor de hidrogenación provisto de una zona de hidrogenación. De manera característica, las condiciones de hidrogenación para que el gas hidrógeno establezca contacto con el aceite incluyen temperaturas de 100° a 300°C. y presiones de 0 a 7 atmósferas. Los reactores de hidrogenación incluyen el tipo de recirculación de hidrógeno que consta de un recipiente cilíndrico provisto, en su fondo, de un distribuidor de hidrógeno, a través del cual se sopla un exceso de gas hidrógeno sobre el aceite que se encuentra en la zona de hidrogenación. Otra reacción de hidrogenación característica es el sistema cerrado que emplea un recipiente cilíndrico a presión, con un agitador mecánico del tipo de dispersión de gas que es abastecido desde unos tanques de almacenamiento de gas hidrógeno a gran presión, a la velocidad y en el volumen en que realmente se usan y fugan. En el comercio se emplean varios otros reactores de hidrogenación que también hidrogenan convenientemente al aceite.

En el presente procedimiento, la reacción total concluye cuando el Valor de Yodo del producto se establece dentro de las especificaciones correspondientes al producto que se elabora en particular. El Valor de Yodo del contenido de las zonas primaria y secundaria puede determinarse de modo rutinario inspeccionado una marca

correlativa al Valor de Yodo del contenido, por ejemplo, medidas del índice de refracción, técnicas de absorción de los rayos ultravioleta o infrarrojos, etc.

El presente procedimiento de hidrogenación puede llevarse a cabo, de la manera más conveniente, en una base continua. Por lo general, los catalizadores se separan uno de otro, y el producto hidrogenado intermedio se separa de ambos catalizadores por varios métodos. Los métodos característicos incluyen el hecho de mantener a un catalizador como una capa fija en la zona de hidrogenación, mientras se permite que el otro catalizador se disperse libremente en el aceite, o deparando un catalizador sobre una base y el otro sin base, para facilitar la selección por separación. Varios métodos incluyen también la maniobra de volver a utilizar el catalizador de níquel procedente de la etapa de hidrogenación primaria para la hidrogenación secundaria, mientras se separa de él el catalizador auxiliar.

Los ejemplos siguientes muestran con detalle la forma en que el presente invento puede ponerse en práctica, pero no deben interpretarse como que limitan el alcance del invento. En esta especificación, todos los porcentajes y proporciones se expresan por peso; todas las temperaturas, en grados centígrados, y todos los tamaños de malla según la Serie de Tamices Normales de los

Estados Unidos de América, a menos que se indique expresamente de otro modo. Asimismo, todos los porcentajes por peso de los catalizadores que se mencionan en la presente se basan en el peso que hay en una zona del aceite sometido a la hidrogenación, si no es que se señala expresamente de otra manera. Los Ejemplos 1 a 5 muestran el método del invento como un procedimiento de una etapa, utilizando el sistema descrito de catalizador y catalizador auxiliar; los Ejemplos 6 y 7 muestran una modalidad preferida del invento, en la cual, una etapa secundaria, con níquel únicamente, sigue a la etapa primaria para elaborar una estearina.

EJEMPLO 1

El aceite de alimentación que se utilizó procedió de una partida de aceites de soya refinados con álcali, de calidad comercial. En seguida se ofrece la composición del aceite de soya:

Contenido en Acido Graso (longitud de cadena: No. de dobles ligaduras)	Porcentaje por Peso
C14:0	0.1
C16:0	11.1
C16:1	0.1
C17:0	0.1
C18:0	4.0

Contenido en Acido Graso (longitud de cadena: No. de dobles ligaduras)	Porcentaje por Peso
--	---------------------

C18:1	22.6
C18:2	54.0
C18:3	7
C20:0	0.2

Valor de Yodo Calculado: 133.4.

Las reacciones de hidrogenación citadas en la presente y en todos los Ejemplos se llevaron a cabo en un recipiente a presión, de dos litros de capacidad, equipado con un agitador agitado a velocidad variable y con calentadores eléctricos. Se evacuó completamente el aire del recipiente, el aceite de la alimentación se introdujo en el recipiente y se calentó a 100°C. antes de la reacción. Todos los Valores de Yodo se midieron por técnicas relativas al índice de refracción y químicamente (método de Wijs).

Una tanda del aceite de soya se hidrógeno de acuerdo con los preceptos de este invento. El aceite se contaminó intensamente con jabón y con otras impurezas que se mencionan en seguida:

Jabón	0.21 por ciento por peso
Fosfátidos	2803 ppm
Hierro	0.57 ppm
Color (Lovibond)	3.5R-35Y

Las condiciones de la hidrogenación fueron como sigue:

Alimentación	1300 gramos de aceite de soya
Temperatura	220°C.
Presión	4.2 atmósferas
Agitación	700 r.p.m.
Catalizador	3% de cromita de cobre esta- bilizada con 7.2% de óxi- do de bario 0.075% de níquel

Después de un tiempo de hidrogenación de 7 horas, aproximadamente, se determinó en 60 el Valor de Yodo del aceite. Estos resultados demuestran que, conforme al presente invento puede efectuarse la rápida hidrogenación de un aceite contaminado extremadamente con jabón. Hasta ahora, los procedimientos de hidrogenación estaban limitados a aceites que contenían 0.001 por ciento por peso de jabón. Además, debe hacerse notar que los fosfátidos se han limitado a 90-100 ppm en el aceite, ya que tienden a suprimir la selectividad y la velocidad de la hidrogenación al reaccionar con el catalizador de níquel. El presente invento puede tolerar cantidades masivas tanto de jabón como de fosfáticos y permitir, aún, una hidrogenación rápida y eficiente del aceite.

EJEMPLO 2

Otra tanda de aceite de soya refinado con álcali, procedente de una refinería comercial, se hidrógenó según el presente invento, con el fin de obtener un producto estearina. La composición del aceite de la alimentación se da en seguida:

Jabón	0.11 por ciento por peso
Fosfátidos	4.0 ppm
Hierro	0.25 ppm
Acido Graso Libre	0.06 por ciento por peso
Color (Lovibond)	4.9R-50Y

Composición del Acido Graso Acidos Grasos (%/Peso)

C14:0	0.4
C15:0	huellas
iso C16:0	huellas
C16:0	11.1
C16:1	0.2
C17:0	0.2
iso C18:0	huellas
C18:0	3.8
C18:1	21.4
C18:2	53.9
C18:3	8.7
C20:0	0.4
C22:0	0.2

Valor de Yodo Calculado: 134.7

Una serie de seis lotes de 1300 gramos del aceite de soya se hidrogenó en las siguientes condiciones de hidrogenación:

Temperatura	220-255°C.
Presión	4.2 atmósferas
Agitación	700 r.p.m.
Catalizador	0.025 por ciento por peso de níquel
	1.0 por ciento por peso de Cromita de Cobre.

Periódicamente se retiraron muestras del aceite, que se analizaron para determinar el tiempo de reacción necesario para alcanzar un V.I. de 50-70; de 30 y de 0. Se obtuvieron los resultados siguientes:

Tanda No.	Muestra 1		Muestra 2		Muestra 3	
	Tiempo (Min.)	V.Y.	Tiempo (Min.)	V.Y.	Tiempo (Hrs.)	V.Y.
1	30	70	53	30	2	0-1.9
2	35	69.7	59	30	2.58	.4-1.5
3	30	68.8	60	30	3	0-0.7
4	30	53.6	55	30	2.5	1.7-2.1
5	60	58.7	75	30	3.5	1.4-1.5
6	30	50	30	30	0.75	0

Los resultados incluidos en las tablas demuestran claramente la reproducibilidad del presente invento

para hidrogenar aceites, y que un producto estearina puede elaborarse rápidamente incluso de un aceite que tiene un elevado contenido, relativamente, de jabón. El catalizador auxiliar, basado en cromita de cobre, que se utilizó en las tandas 1 y 3 a 6, consistió en óxido de bario estabilizado, en tanto que el catalizador auxiliar empleado en la tanda 2 no fue estabilizado.

EJEMPLO 3

Unas tandas adicionales del aceite del Ejemplo 2 se hidrogenaron sólo con el catalizador de níquel y únicamente con el catalizador auxiliar basado en cromita de cobre. Las condiciones de la hidrogenación fueron esencialmente iguales a las de las tandas del Ejemplo 2. Se obtuvieron los resultados siguientes:

Cromita de Cobre - 1.0 Por Ciento Por Peso

<u>Tanda No.</u>	<u>Tiempo (horas)</u>	<u>Valor de Yodo</u>
1	7.75	132.3
2	7.25	106.5
3	14.75	100
4	10.0	90-100
5	7.5	104.9

El catalizador auxiliar que se usó en las tandas 2 a 5 fue óxido de bario estabilizado, mientras que el

catalizador auxiliar de la prueba 1 no se estabilizó.

Níquel - 0.10 por ciento por peso

<u>Tanda No.</u>	<u>Muestra 1</u>		<u>Muestra 2</u>	
	<u>Tiempo (Hrs.)</u>	<u>V.Y.</u>	<u>Tiempo (Hrs.)</u>	<u>V.Y.</u>
1	5.5	30	13.0	2.8
2	4.5	30	12.5	1.7
3	3.0	30	7.0	0
4	2.0	30	7.0	1.2

Los resultados que aparecen en la tabla anterior demuestran la superioridad que se obtiene al usar la combinación de catalizador de níquel y catalizador auxiliar de cromita de cobre para hidrogenar aceites. Vale la pena observar el hecho de que el aceite no puede hidrogenarse a un valor de yodo menor de 100, con el catalizador auxiliar basado en cromita de cobre. Aun al nivel relativamente alto de 1.0 por ciento por peso de catalizador auxiliar, el jabón suprimió la reacción. Las tandas que se efectuaron con el catalizador de níquel muestran tiempos de hidrogenación prolongados en extremo para elaborar un producto estearina. El presente procedimiento de hidrogenación puede producir una estearina en unas cuantas horas, o menos, y se desarrolla hasta lograr dichos resultados en presencia de jabón contaminante. Otras pruebas revelaron que pueden lograrse tiempos

comparables de hidrogenación para producir una estearina utilizando sólo un aceite puro (de 0.001 a 0.003% de jabón, o menos), con un catalizador de níquel en la cantidad de 0.1 por ciento por peso, con el fin de duplicar los resultados del presente invento, utilizando un aceite contaminado con un jabón en proporción relativamente alta.

EJEMPLO 4

Unas partidas adicionales del aceite de soya que se describe en el Ejemplo 2 se hidrogenaron conforme a lo que se expone en las siguientes referencias de la técnica anterior:

- a) Patente estadounidense No. 2.357,352, otorgada a Paterson;
- b) Patente estadounidense No. 3.856,710 otorgada a Moulton y
- c) el trabajo de Popescu, titulado High Oleic Oils by Selective Hydrogenation of Soybean Oil, JAOCS 46:97-99 (1969).

Los resultados de dichas pruebas y los resultados de los Ejemplos 2 y 3 se ofrecen en seguida:

Prueba	Níquel (%/Peso)	Cromita de Cobre (%) Peso)	Tiempo Hasta Un Valor de Yodo de 30 (Hrs.)	Tiempo (Hrs.)	V.Y. Fi nal
Patterson	0.0025	0.2	---	8.5	33.5
Moulton	0.0005	1.0	---	5.0	79.6
Popescu	0.020	1.0	3.0	5.5	14.7
Hasman	0.025	1.0	0.92	2.39	0.2-1
Níquel	0.10	---	3.75	9.88	0-2.8

La cuarta prueba, o sea la de Hasman, es el promedio de las seis pruebas reportadas en el Ejemplo 2. La quinta prueba, la de Níquel, es el promedio de los resultados reportados en el Ejemplo 3.

La figura 1 muestra gráficamente los resultados consignados previamente. En un principio, puede observarse con facilidad que el procedimiento de la solicitante es el único que permite reducir el V.Y. del aceite, para alcanzar un valor de 0 (aceite de alimentación contaminado con 0.1% de jabón). Aunque, de mayor importancia es la velocidad de la hidrogenación (cambio en el VY por unidad de tiempo) para cada procedimiento. La figura 2 muestra la velocidad de hidrogenación como función del contenido en níquel del sistema catalizador a un nivel constante de 1.0% de catalizador auxiliar de cromita de cobre (debe observarse que se omiten los resultados de la referencia de Paterson, ya que el valor de cromita de

cobre no es el de 1.0%, pues es el de 0.2%). Las velocidades se calcularon basándose en el V.Y. final del producto hidrogenado, y fueron de 79.6 (el valor real final que todos los procedimientos pueden alcanzar). Los datos correspondientes a la figura 2 aparecen a continuación:

Prueba	Níquel (%/Peso)	Cromita de Cobre (%/Peso)	Velocidad de la Hidrogenación (VY/Horas)
Moulton	0.0005	1.0	11.26
Popescu	0.020	1.0	35.33
HASMAN	0.025	1.0	123.67

Las velocidades anteriores se calcularon dividiendo el cambio total en el Valor de Yodo, del aceite de alimentación (valor real de 134.7, V.Y. calculado y V.Y. químico de 136.2) a un valor final de 79.6 (que representa el V.Y. más bajo que pueden alcanzar los tres procedimientos, como se reporta en la figura 1) entre el tiempo total (en horas) que se ocupó en llevar al V.Y. final de 79.6. Así pues, las velocidades son velocidades promedio de hidrogenación correspondientes a un valor constante de cromita de cobre, ajustándose sólo el nivel del níquel en cuanto a un aceite de alimentación que contenía el 0.1 por ciento por peso de jabón contaminante.

Aunque el aumento en el nivel del níquel acelera moderadamente la reacción, es totalmente inesperado

que la velocidad aumente de manera tan espectacular a un valor de níquel mayor de 0.02%.

EJEMPLO 5

Para demostrar el efecto depresor que el jabón tiene sobre los procedimientos de hidrogenación en general, y la capacidad del presente invento para suprimir dicho efecto, se efectuaron unas tandas adicionales de hidrogenación en un aceite de soya que había vuelto a tratarse para eliminar materialmente la presencia de jabón. La composición de dicho aceite de soya vuelto a tratar es la siguiente:

Aceite de Soya de Alimentación

Humedad	0.0%
jabón	0.003%
hierro	0.25 ppm
fosfátidos	2.0 ppm
ácido graso libre	0.07%
V.Y. químico	136.2
color	4.IR-50Y

<u>Acido Graso No.</u>	<u>Contenido en Acido Graso (%/Peso)</u>
C14:0	0.1
C15:0	---
C16:0	11.1
C16:1	0.1

<u>Acido Graso No.</u>	<u>Contenido en Acido Graso. (%/Peso)</u>
C17:0	---
iso C18:0	huellas
C18:0	3.8
C18:1	21.4
C18:2	54.3
C18:3	8.8
C20:0	0.3
C22:0	0.1

Se emplearon las siguientes condiciones en las pruebas de hidrogenación:

Alimentación	1300 gramos
Temperatura	210°-225°C.
Presión	4.2 atmósferas (hidrógeno)
Agitación	600/700 r.p.m.

Los resultados de las pruebas se hidrogenación se reportan en seguida:

	Ni (%/Peso)	Cromita de Cobre (%/Peso)	Tiempo hasta un V.Y. de 30 (Hrs.)	Tiempo Total (Hrs.)	V.Y. Fi- nal
<u>Aceite Vuelto a Tratar</u>					
Níquel No. 1	0.10 %	---	0.5	1.21	0
Hasman No. 1	0.025%	1.0%	0.5	0.75	0
<u>*Aceite Jabonoso (0.1% de Jabón)</u>					
Níquel No. 2	0.10 %	---	3.75	9.88	0-2.8
Hasman No. 2	0.025%	1.0%	0.92	2.39	0-2.1

* Níquel No. 2 - Promedio de 4 pruebas del Ejemplo 3.

Hasman No. 2 - Promedio de 6 pruebas del Ejemplo 2.

Los resultados de las pruebas anteriores se muestran en la figura 3.

Los resultados anteriores demuestran que la hidrogenación de aceites materialmente puros puede llevarse a cabo con sólo un catalizador de níquel, y que el catalizador auxiliar a base de cromita de cobre aporta una mínima contribución benéfica al procedimiento, pero que a medida que aumenta la concentración del jabón contaminante en el aceite de la alimentación, hasta incluirse en la escala de 0.01 a 0.25 por ciento por peso (nivel de umbral para la hidrogenación de una etapa, utilizando el sistema de catalizador y catalizador auxiliar), el catalizador auxiliar de cromita de cobre, en combinación con el catalizador de hidrogenación a base de níquel, suprime considerablemente el efecto depresor que ejerce el jabón contaminante sobre el procedimiento de hidrogenación, mediante el ajuste del nivel del catalizador auxiliar de cromita de cobre en una magnitud ampliamente proporcional a la concentración del jabón en el aceite de la alimentación.

INTRODUCCION A LOS EJEMPLOS 6 Y 7

En los Ejemplos 6 y 7, el aceite de la alimentación procedió de lotes de un aceite de soya refinado

con un álcali, tomado de una refinería de aceite comestible que funciona en los Estados Unidos de América. La composición característica de un aceite de alimentación representativo de todos los aceites que se emplean en la presente (a menos que se indique expresamente de otro modo) se ofrece a continuación:

<u>Contenido en Acido Graso (Longitud de Cadena: No. de Dobles Ligaduras)</u>	<u>Porcentaje Por Peso</u>
C14:0	0.1
C16:0	11.0
C17:0	0.1
C18:0	huellas
C18:0	4.1
C18:1	22.8
C18:2	54.3
C18:3	7.6
Valor de Yodo	133.6
Contenido en Acido Graso Libre	0.04 %/peso
Hierro	0.47 ppm
Fosfátidos	38 ppm
Agua	0.01 %/peso
Color	8Y-.7R
Jabón (como oleato de sodio)	0.003 %/peso

Todas las pruebas de hidrogenación se llevaron a cabo en un recipiente a presión, de dos litros de capacidad, equipado con un agitador agitado a velocidad variable y con un manómetro de presión y con calentadores eléctricos. En la etapa primaria, el aceite de la alimentación y el catalizador se introdujeron en el recipiente, al cual se le evacuó el aire y su contenido se precalentó a 100°C. En seguida, se efectuó la etapa primaria de hidrogenación. Al concluir dicha etapa, el sistema catalizador se separó del aire y se incorporó un catalizador fresco para la hidrogenación secundaria.

Los Valores de Yodo (V.Y.) de los aceites se vigilaron en el curso de todas las pruebas y periódicamente se retiraron muestras para analizarlas, como se reporta en la presente. Las condiciones correspondientes a la hidrogenación primaria incluyeron temperaturas de 100° a 230°C., y presiones de gas hidrógeno de 2.8 a 4.2 atmósferas. Se emplearon condiciones semejantes para la hidrogenación secundaria, excepto que la temperatura varió de 200° a 250°C.--Los catalizadores auxiliares consistieron en una cromita de cobre (en la proporción molar de 1:1 entre el contenido de cobre y el contenido de cromo) estabilizada con 7-8% (por peso del catalizador auxiliar) de óxido de bario (catalizadores de cromita de cobre de Clave 102 y Clave 108, suministrados por la Calsicat

Division de la Mallinckrddt, Inc.; y un catalizador de cromita de cobre Clave 477A-26-3-21P proporcionado por la Harshaw Chemical Company). Los catalizadores de níquel consistieron en un níquel totalmente activo sobre una base y protegido en estearina (*Nysel HK-4-catalizador de níquel suministrado por la Harshaw Chemical Company).

*Nysel es una marca industrial industrial registrada, propiedad de la Harshaw Chemical Company.

EJEMPLO 6

Un aceite de soya refinado comercialmente, de composición esencialmente análoga al aceite antes descrito, se hidrogenó en un procedimiento de dos etapas de acuerdo con el presente invento. En todas las pruebas, la etapa de hidrogenación primaria utilizó un catalizador de hidrogenación consistente en 0.025 por por peso de níquel, y un catalizador auxiliar que contenía 1.0 por ciento por peso de cromita de cobre; en tanto que la zona secundaria empleó un catalizador de hidrogenación basado en 0.1 por ciento por peso de níquel. El aceite contenía alrededor de 0.003 por ciento por peso de jabón en las pruebas 1 a 5, y aproximadamente 0.11 por ciento por peso de jabón en la prueba 6. Los Valores de Yodo intermedios al concluir la etapa de hidrogenación primaria variaron como se expone en seguida, en la Tabla 1, la cual sintetiza los resultados que se obtuvieron.

TABLA I

<u>Prueba No.</u>	<u>Etapa Primaria</u>		<u>Etapa Secundaria</u>	
	<u>V.Y. Intermedio</u>	<u>Tiempo (Hrs.)</u>	<u>V.Y. Final</u>	<u>Tiempo (Hrs.)</u>
1	113.1	0.3	0	0.333
2	95.8	0.3	0	0.167
3	83.0	0.38	0	0.25
4	72.3	0.5	0	0.42
5	44.5	0.58	0	0.25
6	15.2	1.0	0	0.25

TABLA I (Cont.)

Ambas Etapas

<u>Prueba No.</u>	<u>Tiempo (Hrs.) hasta un V.Y. de 30</u>	<u>Tiempo (Hrs.) hasta un V.Y. de 3</u>	<u>Tiempo Total (Hrs.) hasta un V.Y. de 0</u>
1	0.453	0.558	0.633
2	0.367	0.386	0.467
3	0.54	0.62	0.63
4	0.64	0.75	0.92
5	0.66	0.83	0.83
6	0.87	1.25	1.25

Los resultados consignados en la tabla anterior demuestran claramente los tiempos de hidrogenación breves en extremo que se obtienen para producir una estearina mediante el presente procedimiento. La prueba 5 es importante, en particular, pues muestra la flexibilidad del presente procedimiento para elaborar una estearina de un modo sorprendentemente rápido, partiendo aun de un aceite intensamente contaminado con jabón.

La figura 4 exhibe los resultados que se obtienen en la Tabla I de una manera gráfica. Excepto en cuanto a la prueba 6, en la cual se utilizó un aceite sumamente contaminado con jabón, las pruebas 1 a 5 ilustran una tendencia interesante que se descubrió y que consiste en que, mientras más elevado es el valor de yodo intermedio al concluir la etapa de hidrogenación primaria, más cortos son los tiempos totales de hidrogenación, hasta alcanzar un V.Y. de alrededor de 0 a 3.

La figura 5 representa gráficamente este descubrimiento mediante un trazo del V.Y. intermedio versus el tiempo de hidrogenación total, hasta un V.Y. de 3 para las pruebas 1 a 5. En la figura 5 se muestra con claridad un punto de inflexión sobre la curva en la cual el tiempo total de hidrogenación se encuentra a un mínimo. De manera sorprendente, este punto aparece a un V.Y. relativamente alto que corresponde a un tiempo más breve

de hidrogenación primaria. De manera totalmente inesperada, los tiempos más breves de hidrogenación en la zona de hidrogenación primaria, hasta un punto que utiliza la combinación en extremo activa de catalizador de níquel y catalizador de cromita de cobre, permiten tiempos de hidrogenación totales más breves para ambas etapas; utilizando, la segunda etapa, solamente un catalizador de hidrogenación a base de níquel, menos activo y sensible al jabón.

Otro beneficio inesperado, que se representa en la figura 4, estriba en que la velocidad de la hidrogenación en la zona secundaria, utilizando únicamente el catalizador de níquel, aumenta de modo espectacular con el uso de la etapa de hidrogenación primaria; dicha velocidad se vuelve progresivamente mayor a cada V.Y. intermedio superior. La Tabla II muestra las velocidades de hidrogenación que se obtuvieron en las pruebas 1 a 5. Todas las velocidades que se muestran representan un cambio en el valor de yodo por hora.

TABLA II

<u>Prueba No.</u>	<u>Etapa Pri- maria</u>	<u>Etapa Se- cundaria</u>	<u>Hasta un V.Y. de 30</u>	<u>Hasta un V.Y. de 3</u>	<u>Total</u>
1	56.33	339.64	220.75	227.60	205.37
2	114.0	573.65	272.48	329.02	278.37
3	123.7	332.0	185.2	204.8	206.4
4	115.4	172.1	156.3	169.3	141.3
5	147.41	178.0	151.5	153	156.6

Los resultados incluidos en la tabla anterior muestran de nuevo el grado máximo de la velocidad máxima del procedimiento en cuanto al cambio del V.Y. por hora, en la prueba 2. De modo sorprendente, estos resultados ilustran velocidades de hidrogenación en extremo altas en las zonas secundarias, utilizando sólo el catalizador de níquel para la hidrogenación, así como las velocidades más altas para la prueba 2, la cual también mostró el tiempo total más breve para la hidrogenación. Se considera que resultados materialmente semejantes a los reportados en las tablas anteriores se obtendrían en aceites más contaminados con jabón, excepto que el punto de inflexión (o punto de grado máximo del procedimiento en cuanto al V.Y. intermedio) disminuiría gradualmente al aumentar los niveles del jabón contaminante. Aunque una amplia escala de valores de yodo intermedios, a los cuales funciona favorablemente el procedimiento, al parecer hay un valor de yodo intermedio, en el límite superior de esta escala, que lleva al procedimiento a un grado óptimo.

EJEMPLO VII

Se efectuaron varias pruebas de hidrogenación comparativas en diversos lotes diferentes de aceite de soya, cada uno de los cuales contenía alrededor del 0.003 por ciento por peso de jabón contaminante. Los diversos

procedimientos y catalizadores que se emplearon se sintetizan en seguida:

- A. Hidrogenación en dos etapas, con los sistemas catalizadores invertidos con respecto al orden que se siguió en el Ejemplo 6, o sea, 0.1 por ciento por peso de níquel en el catalizador para la etapa primaria y catalizadores de níquel y cromita de cobre (0.025/1.0 por ciento por peso, respectivamente) para la etapa secundaria. Se reporta el promedio de 7 pruebas.
- B. Hidrogenación en una etapa, con sólo el catalizador de hidrogenación que contiene 0.1 por ciento por peso de níquel. Se reporta el promedio de 4 pruebas.
- C. Hidrogenación en una etapa, con el catalizador de 0.025 por ciento por peso de níquel y el catalizador auxiliar de 1.0 por ciento por peso de cromita de cobre.
- D. Hidrogenación en dos etapas, con un catalizador fresco de 0.1 por ciento por peso de níquel en cada etapa. Se reporta el promedio de dos pruebas.

Los resultados que se obtuvieron de las pruebas de hidrogenación anteriores se revelan gráficamente en la

figura 6, junto con la prueba 2 del Ejemplo 6 (la prueba 2 representa la mejor forma de operar el presente invento).

Hay cierta mejora al graduar la hidrogenación para usar únicamente el catalizador de hidrogenación a base de níquel. En virtud de que el catalizador de níquel se vuelve inactivo por el jabón contaminante, el uso múltiple del catalizador de níquel fresco sólo puede reportar beneficios al procedimiento total de hidrogenación. Sin embargo, aun con dicha graduación, los tiempos y las velocidades de la hidrogenación (más notablemente en la etapa secundaria) no son tan favorables como los del presente procedimiento. El hecho de invertir el orden de los sistemas catalizadores en las dos etapas no da los mismos resultados excepciones que se obtienen en el presente procedimiento, como lo indica la Prueba A. Asimismo, el uso único del catalizador de hidrogenación basado en níquel (que equivale a una etapa primaria de tiempo cero y al uso único de la etapa secundaria), y el uso únicamente de la combinación de catalizadores de níquel y cromita de cobre (equivalente a una etapa secundaria de tiempo cero y al solo uso de la etapa primaria) no depara resultados comparables a los que se obtienen por el presente procedimiento, como se muestra en las Pruebas B y C.

La superioridad del presente invento se hace

aún más marcada a medida que aumenta el nivel del jabón contaminante en el aceite de alimentación. Las siguientes pruebas de hidrogenación comparativas se efectuaron en lotes de aceite de soya, cada uno de los cuales contenía alrededor del 0.11 por ciento por peso de jabón contaminado.

B'. Hidrogenación en una etapa, con el catalizador de 0.1 por ciento por peso de níquel (el promedio de 4 pruebas se reporta en el Ejemplo 3).

P. Hidrogenación en una etapa, con el catalizador que contenía 1.0 por ciento por peso de cromita de cobre (el promedio de 5 pruebas se reporta en el Ejemplo 3).

Los resultados que se obtuvieron de las anteriores pruebas de hidrogenación, y de la prueba 6 del Ejemplo 6, se ilustran gráficamente en la figura 7.

Aunque las pruebas B y B' son materialmente idénticas, excepto por lo que se refiere al aumento en el nivel del jabón contaminante en el aceite de alimentación, los resultados distan mucho de ser idénticos. El efecto del jabón contaminante sobre los tiempos de la hidrogenación es claro: el tiempo de hidrogenación, a un valor de yodo de 0, aumenta de 1.2 horas en la prueba B, a casi 10 horas en la Prueba B'. Sin embargo, el tiempo de hidroge-

nación para el presente invento aumenta de 0.467 horas en la Prueba 2 a sólo 1.25 horas en la Prueba 6. La velocidad de la hidrogenación se mantiene también materialmente constante (y algo alta) en el presente procedimiento, mientras que a un valor de yodo menor de 30, la Prueba B' muestra una velocidad de hidrogenación considerablemente disminuida y un tiempo de hidrogenación correspondientemente prolongado.

La graduación múltiple del catalizador de níquel para la Prueba B' puede hacer disminuir el tiempo total de la hidrogenación (quizás de 5 a 6 horas), aunque esto no se ha confirmado. Subsiste aún la superioridad del presente invento. La Prueba P se ofrece para mostrar que, en las presentes condiciones de hidrogenación, el catalizador de cromita de cobre solo es incapacidad de hidrogenar catalíticamente el aceite de alimentación, en cualquier grado considerable, a menos de 100 de valor de yodo, y aun sólo después de un tiempo de hidrogenación inaceptablemente prolongado.

Los resultados anteriores indican no sólo la superioridad del presente procedimiento, sino una superioridad inesperada del procedimiento. El presente procedimiento permite producir estearinas aun de un aceite intensamente contaminado con jabón, de una manera rápida en extremo. Asimismo, en cuanto a un nivel determinado de

jabón, al parecer hay un valor de yodo intermedio óptimo, al concluir la etapa primaria, al cual se reduce al mínimo el tiempo total de la hidrogenación y llega a un máximo la velocidad general de la hidrogenación, y la velocidad de la hidrogenación en la zona secundaria aumenta y alcanza un grado máximo de manera inesperada y espectacular.

REIVINDICACIONES

1
5
Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención, en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10
15
20
1ª.- Procedimiento para la hidrogenación catalítica de un aceite glicérido, caracterizado porque comprende someter el aceite a hidrogenación en una zona de hidrogenación con gas hidrógeno, bajo condiciones de hidrogenación en la presencia de un catalizador de hidrogenación que contiene más de 0,02% en peso de níquel, y un catalizador auxiliar que contiene más de aproximadamente 0,25% en peso de cromita de cobre, el porcentaje en peso del catalizador está basado en el peso del aceite, el aceite está contaminado con jabón, cuya concentración por lo menos está en el umbral de ejercer su efecto depresor, pero no excede de aproximadamente 0,25% en peso del aceite; la concentración del catalizador auxiliar se establece y se mantiene ampliamente proporcionalmente a la concentración del jabón; e interrumpir la hidrogenación al menos después de que ha ocurrido un incremento significativo en la saturación del aceite.

25
2ª.- Procedimiento de conformidad con la rei-

1 vindicación 1ª, caracterizado porque la concentración del
jabón está entre aproximadamente 0,01 a aproximadamente
0,25% en peso, con respecto al peso del aceite y la hi-
drogenación se interrumpe cuando el producto hidrogenado
5 tiene un valor de yodo cuando menos tan bajo como aproxi-
madamente 100.

3ª.- Procedimiento de conformidad con las reivin-
dicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque el catalizador
para hidrogenación de níquel está presente en una propor-
10 ción de aproximadamente 0,025 a 0,3% en peso y el catali-
zador auxiliar está presente en la cantidad aproximada
de 0,25 a 3% en peso.

4ª.- Procedimiento de conformidad con la reivin-
dicación 3ª, caracterizado porque el catalizador auxiliar
15 se encuentra presente de aproximadamente 1 a 3% en peso.

5ª.- Procedimiento de conformidad con cualesquie-
ra de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por
que el producto hidrogenado resultante tiene un valor de
yodo (V.Y.) entre aproximadamente 60 y 100.

20 6ª.- Procedimiento de conformidad con la reivin-
dicación 5ª, caracterizado porque el producto hidrogenado
resultante tiene un valor de yodo (V.Y.) de entre aproxi-
madamente 60 y aproximadamente 70.

25 7ª.- Procedimiento de conformidad con cualesquie-
ra de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado porque el
08088 producto hidrogenado resultante tiene un valor de yodo

1 (V.Y.) que no excede substancialmente un valor aproxima-
do de 30.

8ª.- Procedimiento de conformidad con cuales-
quiera de las reivindicaciones precedentes, caracteriza-
do porque el catalizador auxiliar se establece como un
5 óxido metálico.

9ª.- Procedimiento de conformidad con la rei-
vindicación 8ª, caracterizado porque el óxido metálico
es óxido de bario.

10 10ª.- Procedimiento de conformidad con la rei-
vindicación 8ª, caracterizado porque el óxido metálico
es óxido de manganeso.

11ª.- Procedimiento de conformidad con cuales-
quiera de las reivindicaciones precedentes, caracteriza-
do porque el aceite de alimentación pasa de manera conti-
nua, a una entrada de la zona de hidrogenación y el pro-
ducto hidrogenado resultante se retira continuamente de
una salida de la zona de hidrogenación.

12ª.- Procedimiento de conformidad con cuales-
quiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado
porque se vigila constantemente una marca co-relativa al
valor de yodo (V.Y.) del aceite, cerca de la salida, de
la hidrogenación y por lo menos una condición ajustable
de la hidrogenación en esa zona, se regula en respuesta
a la variación de la marca y a un grado adecuado para
25

1 mantener la marca, así el valor de yodo (V.Y.) correspon-
diente del producto es constante.

5 13^a.- Procedimiento de conformidad con cuales-
quiera de las reivindicaciones precedentes, caracteriza-
do porque el producto hidrogenado resultante es una este-
arina que tiene un valor de yodo (V.Y.) que materialmen-
te no excede aproximadamente 30 y la concentración de un
catalizador auxiliar en la zona de hidrogenación se esta-
blece y mantiene ampliamente proporcionada la concentra-
10 ción del jabón en el aceite alimentado a la zona, la con-
centración del jabón es de aproximadamente 0,01 a 0,25%
en peso, por peso del aceite de alimentación; la hidroge-
nación se desarrolla de manera materialmente insensible
de la presencia del jabón contaminante en el aceite de
15 alimentación.

20 14^a.- Procedimiento de conformidad con cuales-
quiera de las reivindicaciones precedentes, caracteriza-
do porque la concentración de jabón está entre aproxima-
damente 0,003 y 0,25% en peso, con respecto al peso del
aceite y la hidrogenación es una hidrogenación primaria
interrumpida a un valor de yodo intermedio del aceite,
cuando menos aproximadamente 10% menor que el valor de
yodo del aceite alimentado al proceso; al menos el cata-
lizador auxiliar se separa del aceite; el aceite como va-
25 lor de yodo intermedio se somete a hidrogenación secun-

1 daria en una zona de hidrogenación secundaria con gas hi-
 drógeno en condiciones de hidrogenación y en presencia de
 aproximadamente 0,01 a 0,30% en peso de níquel en un ca-
5 talizador de hidrogenación, basado en el peso del aceite
 en la zona secundaria; la hidrogenación secundaria se in-
 terrumpe cuando el valor de yodo del aceite en la zona
 secundaria es menor que el valor de yodo intermedio y no
 excede substancialmente a 30; y el producto de hidrogena-
 ción resultante se retira de la zona de hidrogenación se-
10 cundaria.

 15ª.- Procedimiento de conformidad con la reivin-
 dicación 14ª, caracterizado porque en la hidrogenación se-
 cundaria la cantidad de catalizador de níquel varía de
 aproximadamente 0,10 a aproximadamente 0,3% en peso.

15 16ª.- Procedimiento de conformidad con la reivin-
 dicación 14ª, caracterizado porque la cantidad de catali-
 zador de níquel va de aproximadamente 0,10 a aproximada-
 mente 0,20% en peso.

20 17ª.- Procedimiento de conformidad con cuales-
 quiera de las reivindicaciones 14ª a 16ª, caracterizado
 porque el producto hidrogenado resultante que se ha reti-
 rado tiene un V.Y. que no supera de manera sensible apro-
 ximadamente 20.

25 18ª.- Procedimiento de conformidad con la reivin-
 dicación 17ª, caracterizado porque el V.Y. no supera de

1 manera sensible aproximadamente 10.

19ª.- Procedimiento de conformidad con la reivindicación 18ª, caracterizado porque el V.Y. está entre aproximadamente 0 y 5.

5 20ª.- Procedimiento de conformidad con cualesquiera de las reivindicaciones 14ª a 19ª, caracterizado porque la zona de hidrogenación primaria y la zona de hidrogenación secundaria son la misma zona.

10 21ª.- Procedimiento de conformidad con cualesquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se interrumpe la hidrogenación primaria a un valor de yodo intermedio (V.Y.) del aceite en la zona primaria aproximadamente de 10 a 120; separar por lo menos el catalizador auxiliar del aceite; someter el aceite hidrogenado primario a hidrogenación secundaria en una zona de hidrogenación secundaria con gas de hidrógeno bajo condiciones de hidrogenación en la presencia de aproximadamente 0,01 a 0,3% en peso del catalizador para hidrogenación de níquel, basado en el peso del aceite en la zona secundaria; interrumpir la hidrogenación secundaria cuando el valor de yodo (V.Y.) del aceite en la zona secundaria es inferior al valor de yodo intermedio (V.Y.) y no supera de manera sensible a un valor aproximado de 30; separar el producto hidrogenado resultante de la zona de hidrogenación secundaria.

15

20

25

08088

1 22ª.- Procedimiento para la hidrogenación cata-
lítica de un aceite glicérico.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-
tecede, representado en los dibujos que se acompañan y
para los fines que se han especificado.

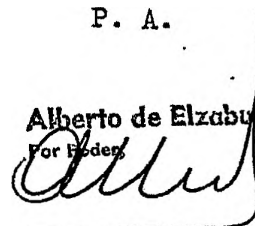
Esta Memoria consta de cincuenta y tres hojas
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 10. AGO. 1978

P. A.

10

Alberto de Elzaburu
Por Poderes



15

20

25

08088

LBG/

SIGNIFICADO DE LAS MAGNITUDES REPRESENTADAS EN LOS DIBUJOS Y DE
LAS LETRAS DE REFERENCIA

Figura 1

Eje de ordenadas: valor de yodo

Eje de abscisas: tiempo en horas

M = Moulton

P = Paterson

P' = Popescu

N 3 = Níquel

H 2 = Hasman, ejemplo 2

Figura 2

Eje de ordenadas: velocidad de hidrogenación en valor de yodo/hora

Eje de abscisas: catalizador de níquel en tanto por ciento en peso

H = Hasman

P' = Popescu

M = Moulton

Figura 3

Eje de ordenadas: valor de yodo

Eje de abscisas: tiempo en horas

H 1 = Hasman nº 1

H 2 = Hasman nº 2

G

- b -

Figura 4

Eje de ordenadas: valor de yodo

Eje de abscisas: tiempo de horas

Figura 5

Eje de ordenadas: tiempo de hidrogenación total en horas hasta
valor de yodo = 3

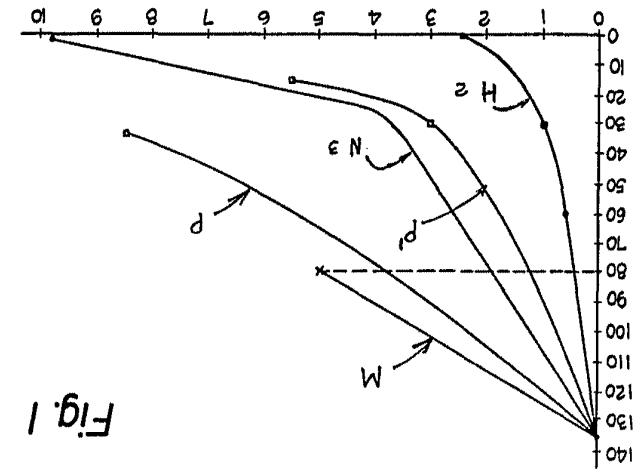
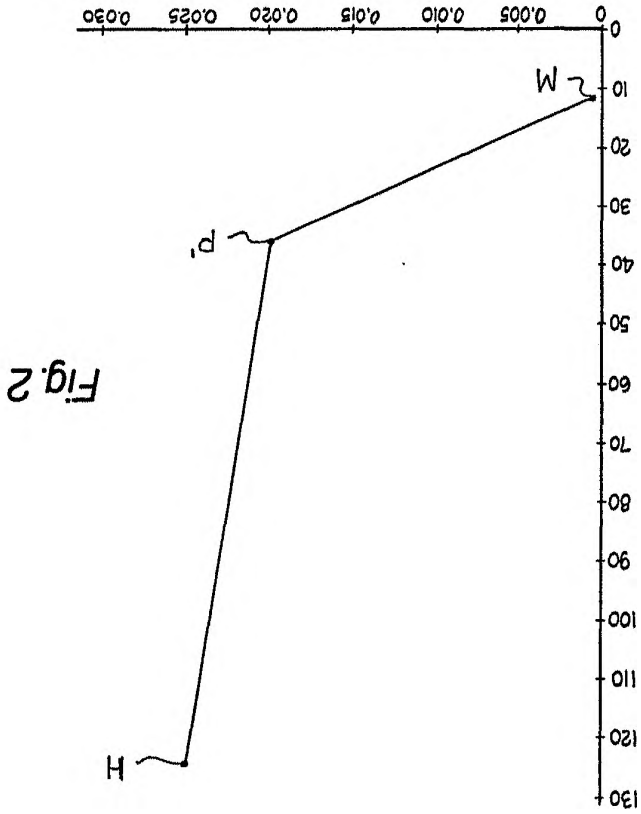
Eje de abscisas: valor de yodo intermedio

Figuras 6 y 7

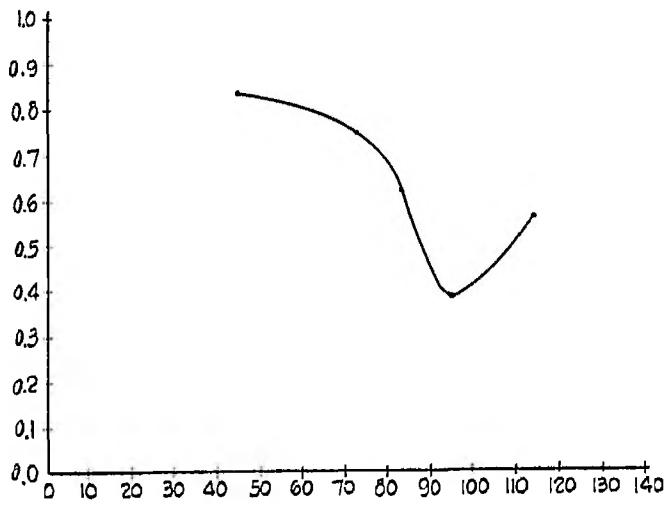
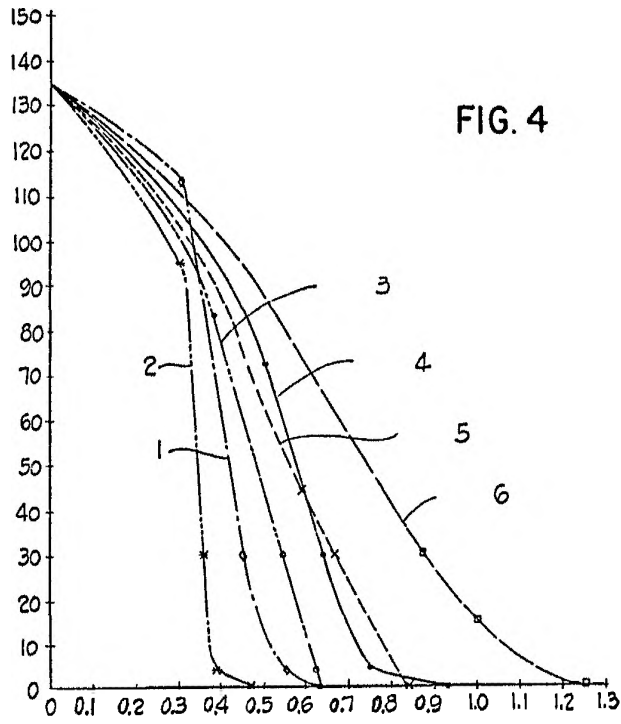
Eje de ordenadas: valor de yodo

Eje de abscisas: tiempo en horas

Alberto de Ezaburu
 Por Redentor

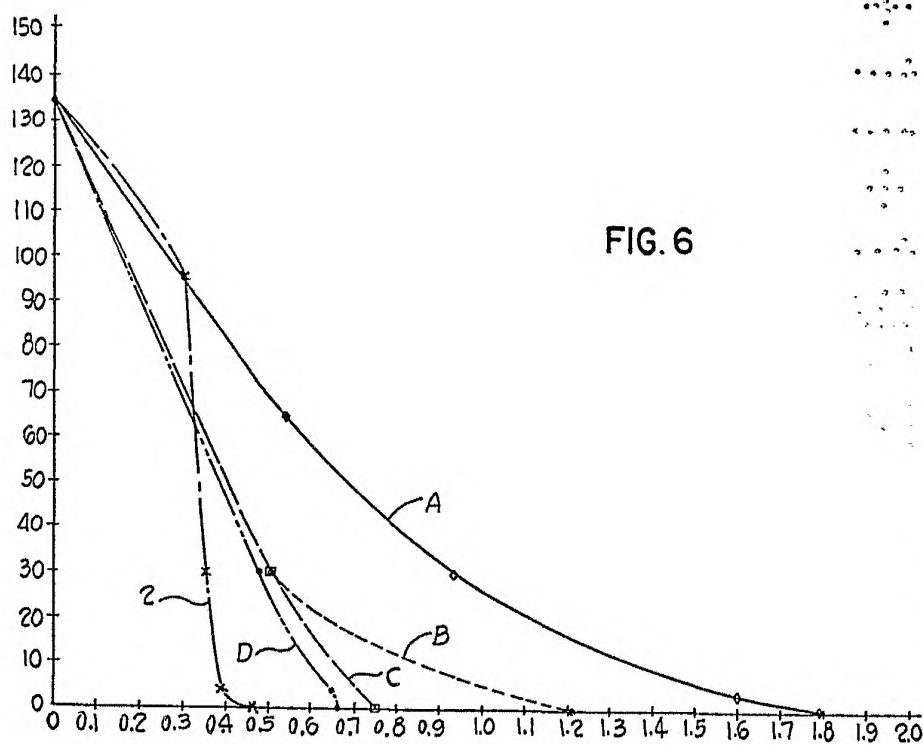


67255



Alberto de Alzaburu
Por Poder,

67255



Alberto de Elzaburu
Por Poder

67255

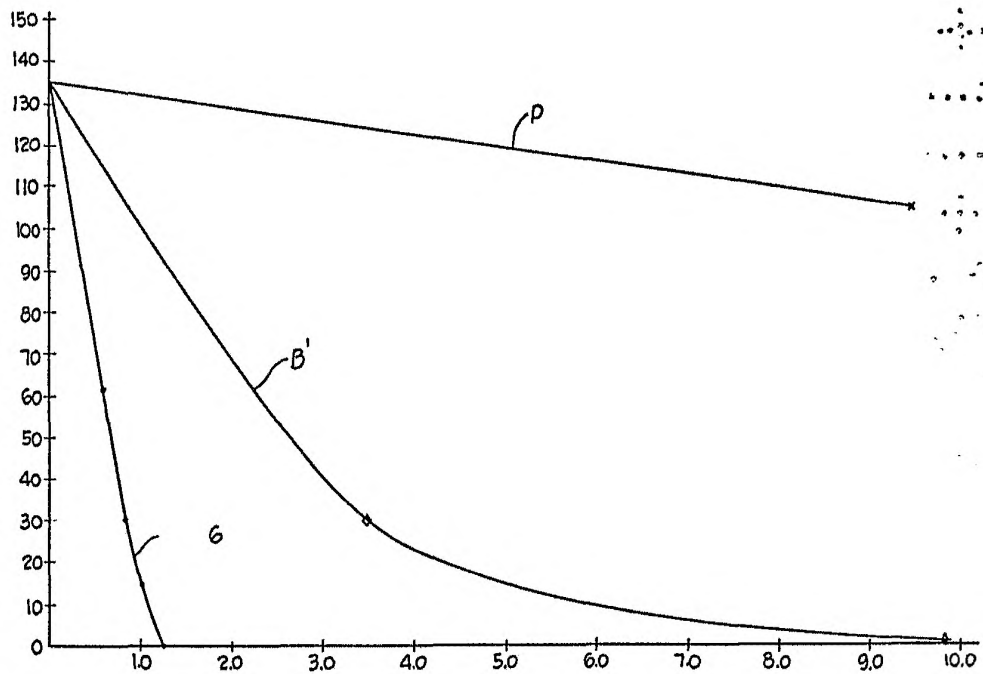


FIG. 7

Alberto de Elizaburu
For Peder,