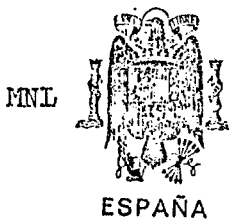


20 JUL. 1978

ES

NUMERO  
465649

AT



Concedido el Registro de acuerdo  
con los datos que figuran en la pre-  
sente descripción y según el con-  
tenido de la Memoria adjunta.

FECHA DE PRESENTACION  
31 DICIEMBRE 1.977

PATENTE DE INVENCION

|                              |                    |              |
|------------------------------|--------------------|--------------|
| 30 PRIORIDADES:<br>31 NUMERO | 32 FECHA           | 33 PAIS      |
| 54,485/76                    | 31 DICIEMBRE 1.976 | GRAN BRETAÑA |

|                        |                                |                                      |
|------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| 47 FECHA DE PUBLICIDAD | 51 CLASIFICACION INTERNACIONAL | 62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
|                        | C07C                           |                                      |

64 TITULO DE LA INVENCION

UN PROCEDIMIENTO PARA LA HIDROGENACION SELECTIVA DE UN COMPUESTO ORGANICO POLI-INSATURADO EN PRESENCIA DE UN CATALIZADOR METALICO.

71 SOLICITANTE (S)

UNILEVER N.V.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

burg, s'Jacobplein 1- ROTTERDAM (Holanda)

72 INVENTOR (ES): Albert Fröling; Rudolph Otto de Jongh y Josephus Maria Andreas Kemps, todos de nacionalidad holandesa.

73 TITULAR (ES)

UNILEVER N.V.

74 REPRESENTANTE

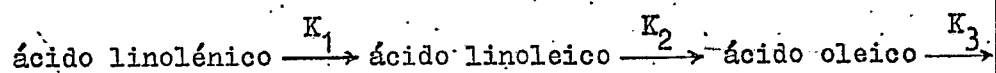
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU.

1 Esta invención se refiere a un procedimiento para la hidrogenación selectiva de compuestos poli-insaturados, en particular de ésteres de ácidos grasos poli-insaturados, especialmente sus triglicéridos.

5 Como es sabido en general, los aceites y grasas están constituidos sustancialmente por una mezcla de triglicéridos de ácidos grasos. Los ácidos grasos habitualmente contienen alrededor de 16 a 22 átomos de carbono y pueden ser saturados, como el ácido esteárico; mono-insaturados, como el ácido  
10 oleico; di-insaturados, como el ácido linoleico o tri-insaturados, como el ácido linolénico o incluso presentar un mayor grado de insaturación.

15 En la tecnología de grasas y aceites es costumbre hidrogenar los aceites para eliminar parte de la insaturación y con ello comunicar al aceite hidrogenado las propiedades deseadas, tales como un punto de fusión más alto y/o una mayor estabilidad.

20 Durante la hidrogenación se producen varias reacciones, tanto consecutiva como simultáneamente. Por ejemplo, para la hidrogenación de ácido linolénico, la reacción puede representarse mediante el siguiente esquema simplificado:



25 ácido esteárico, donde  $K_1$ ,  $K_2$ , etc. son las constantes de velocidad de la reacción implicada. Además, se producen reacciones secundarias como desplazamiento e isomerización de los dobles enlaces. La isomerización conduce a la conversión de los dobles enlaces cis en dobles enlaces trans y los aceites correspondientes que contienen los ácidos trans habitualmente  
30 presentan un punto de fusión más alto. Los aceites y grasas

1 que contienen una gran cantidad de ácido esteárico tienen un  
punto de fusión demasiado elevado para ser organolépticamente  
aceptables y para la mayoría de las aplicaciones. Por lo tan-  
to, ha sido costumbre dirigir la hidrogenación de tal forma  
5 que se forme la menor cantidad posible de ácido esteárico y  
se obtenga una gran cantidad de ácido trans-oleico para comu-  
nicar al aceite el punto de fusión deseado. Actualmente, la  
isomerización cis-trans se considera menos conveniente debido  
a que se produce un desplazamiento a aceites líquidos pero  
10 estables que se aplican como tales o como un ingrediente de  
las margarinas blandas que se almacenan en frigoríficos.

Las selectividades en las reacciones de hidrogenación  
se definen habitualmente como sigue:

15 
$$S_I = \frac{K_2}{K_3} \quad S_{II} = \frac{K_1}{K_2}$$

20 Cuando la  $S_I$  de la reacción es alta, se producen canti-  
dades bajas de ácidos saturados. Cuando la  $S_{II}$  de la reac-  
ción es alta, es posible hidrogenar el ácido linolénico man-  
teniendo al mismo tiempo un alto porcentaje del ácido graso  
esencial: el ácido linoleico.  $S_i$  se define como la cantidad  
de isómeros trans formados en relación con el grado de hidro-  
genación. Como se ha dicho, actualmente se desea dirigir la  
hidrogenación de tal manera que  $S_i$  tenga el valor más bajo  
25 posible.

30 Sin embargo, en la práctica normal de hidrogenación, que  
habitualmente se lleva a cabo con ayuda de un catalizador de  
níquel sobre un soporte, a temperaturas elevadas y altas pre-  
siones, no puede evitarse una isomerización sustancial de los  
dobles enlaces.

1        Se han propuesto algunos catalizadores como más selectivos, por ejemplo los catalizadores de cobre. Sin embargo, estos catalizadores, aún siendo más selectivos, producen aproximadamente el mismo grado de isomerización que el níquel.

5  
10        Ahora se ha encontrado que puede influirse en el curso de las reacciones que se producen durante la hidrogenación con un catalizador metálico efectuando la hidrogenación en presencia de un catalizador al que, antes de iniciar la hidrogenación, se aplica un potencial eléctrico externo que es diferente del potencial de equilibrio natural mientras está en contacto con un electrolito disuelto en un líquido.

15        Este potencial tiene un valor tal que no tiene lugar la producción de hidrógeno electroquímico. El nuevo procedimiento por lo tanto debe distinguirse de las hidrogenaciones electroquímicas en las que el hidrógeno necesario para la hidrogenación es producido por conversión electroquímica, por ejemplo de agua o de un ácido.

20        Puede utilizarse el mismo catalizador una y otra vez, tanto con o sin un potencial externo o a potenciales diferentes.

25        La invención no está limitada por ninguna explicación teórica de los fenómenos que ocurren en la superficie del catalizador.

30        Al poner en práctica el procedimiento de la invención, la sustancia que ha de ser hidrogenada se disuelve o dispersa preferiblemente en un líquido, tal como un alcohol o una cetona. Preferiblemente el líquido utilizado no debe reaccionar con el hidrógeno en presencia del catalizador y bajo las condiciones de reacción utilizadas. Pueden utilizarse

1 agua, metanol, etanol, isopropanol, glicerol, acetona, metil-  
cellosolve, acetonitrilo, hexano, benceno y mezclas de los  
5 mismos. Sin embargo, cuando se emplea un alcohol como líquido-  
do, algunas veces puede producirse cierta alcoholisis. No  
es esencial que la sustancia a hidrogenar (substrato) sea  
soluble en el líquido elegido. Por ejemplo, las dispersio-  
nes de un aceite triglicérido en metanol han dado resultados  
tan buenos como las soluciones del aceite en acetona o en  
una mezcla de acetona-metanol.

10 La relación de líquido a substrato no es crítica. Pre-  
feriblemente se utilizan relaciones de 20:1 a 1:1 ó incluso  
menos, aproximadamente. Ya es suficiente la cantidad justa  
que disuelve al electrolito. Se ha encontrado que en siste-  
mas más concentrados la selectividad es habitualmente mayor.

15 El sistema debe presentar cierta conductividad eléc-  
trica. Para este fin puede agregarse un electrolito al sis-  
tema. Como electrolito debe elegirse una sustancia que no  
reaccione con el hidrógeno. Además, el electrolito debe ser  
suficientemente soluble en el líquido seleccionado y no de-  
20 be reaccionar con el substrato en las condiciones de reac-  
ción empleadas. Se han obtenido buenos resultados con las sa-  
les de amonio cuaternario, como perclorato de tetraetilamo-  
nio, perclorato de tetrabutilamonio, fosfato de tetraetil-  
amnio, bromuro de tetraetilamonio, para-toluensulfonato de  
25 tetraetilamonio, acetato de tetrametilamonio y además con  
dodecil-6-sulfonato sódico, acetato sódico, hidróxido sódi-  
co, metañolato sódico y acetato amónico. La cantidad de elec-  
trolito utilizada no es crítica y habitualmente es suficiente  
30 una concentración comprendida entre 0,001 M y 0,1 M apro-  
ximadamente.

1 El procedimiento de esta invención no es sensible a la  
presencia de agua. Los sistemas que contienen hasta 10 % de  
5 agua han dado buenos resultados de hidrogenación. Por lo  
tanto, los líquidos antes mencionados, los electrolitos y  
los restantes componentes del sistema no necesitan estar  
exentos de humedad.

Como catalizador puede utilizarse cualquier catalizador  
metálico como paladio, platino, rodio, rutenio, níquel, etc.  
y sus aleaciones. Estos catalizadores pueden adoptar la forma  
10 de una aleación extraída, como níquel Raney. El cataliza-  
dor puede utilizarse en forma de negro metálico poroso sopor-  
tado sobre una lámina, que se sumerge en el sistema o prefe-  
riblemente puede estar en forma de pequeñas partículas sus-  
pendidas en el sistema. En este último caso, el componente  
15 metálico va preferiblemente sobre un soporte. Por ejemplo,  
pueden utilizarse como soporte del catalizador metales, re-  
sinas cambiadoras de ión, negro de humo, grafito y sílice.

Al catalizador se aplica un potencial eléctrico a tra-  
vés de un electrodo inerte que forma parte de un sistema de  
20 tres electrodos, constituido por un electrodo activo, un  
contraelectrodo y un electrodo de referencia. El potencial  
sobre el electrodo activo puede ser controlado con respecto  
al electrodo de referencia mediante un potencióstato o me-  
diante un suministro de corriente continua que permite man-  
25 tener constante el potencial en cualquier valor deseado du-  
rante la hidrogenación. Sin embargo, también es posible con-  
trolar mediante el voltaje de la célula en un sistema de dos  
electrodos.

30 En general, los potenciales sobre el electrodo activo

1 están definidos y pueden ser medidos con respecto al electrodo de referencia. La unión líquida entre la solución de electrolito de la mezcla de reacción y la solución del electrodo de referencia puede conseguirse por cualquier medio caracterizado por una baja resistencia eléctrica así como por un pequeño paso de líquido, tal como un diafragma próximo a la superficie del electrodo activo o un sistema capilar de Luggin conocido en electroquímica.

5 El electrodo activo y el contraelectrodo pueden estar separados entre sí por cualquier medio adecuado que permita el paso de corriente, por ejemplo una frita de vidrio.

10 El electrodo activo puede construirse en cualquier material, preferiblemente con una lámina de platino o con una tela metálica de platino o de acero inoxidable; el contraelectrodo puede estar constituido por platino o acero inoxidable y el electrodo de referencia puede ser cualquier electrodo de referencia tal como un electrodo de calomelano saturado o un electrodo de plata/cloruro de plata.

15 El potencial es transmitido desde el electrodo activo al catalizador ya sea por contacto directo, por ejemplo con una lámina paladiada de platino (siendo el paladio el catalizador) o poniendo las partículas de catalizador en contacto con dicho electrodo mediante intensa agitación. Los llamados electrodos en suspensión son conocidos en este campo. Remitimos a P. Boutry, O. Bloch y J.C. Balanceanu, Comp. Rend. 20 254, 2583 (1962).

25 También es posible mejorar la transmisión del potencial agregando al sistema un polvo sólido conductor eléctrico, por ejemplo aluminio en polvo, especialmente cuando se 30 utiliza un electrodo en suspensión.

1 El potencial aplicado depende de la naturaleza del ca-  
talizador y del disolvente empleado. Puede establecerse fá-  
cilmente el potencial que debe ser aplicado para obtener la  
selectividad deseada. Por ejemplo, para un catalizador de  
5 paladio en metanol, se suprime por completo la formación de  
ácidos grasos saturados manteniendo un potencial de -0,9 V  
frente al ECS (frente al electrodo de calomelanos saturado).

En general, el potencial externo aplicado estará com-  
prendido entre 0 V frente a ESC y -3 V frente a ECS.

10 Aunque, como se ha dicho antes, se prefiere aplicar  
un potencial constante, también se consigue una mayor selec-  
tividad de la reacción de hidrogenación cuando el potencial  
varía durante la hidrogenación. Algunas veces incluso es po-  
sible aplicar un potencial al catalizador y después desco-  
15 nectar el suministro de energía o el potencióstato, si se  
utiliza. En ese caso, el potencial sobre el catalizador des-  
cenderá inicialmente; sin embargo, el potencial residual que  
permanece sobre el catalizador con frecuencia es suficiente  
para conseguir una mayor selectividad y suprimir la forma-  
20 ción de compuestos trans.

Para iniciar la hidrogenación, el potencial puede apli-  
carse al electrodo activo después de que el aparato se ha  
llenado con el disolvente que contiene el electrolito, se ha  
agregado el catalizador y mientras el aparato contiene una  
25 atmósfera de hidrógeno. Después de haber aplicado el poten-  
cial durante un cierto tiempo, se introduce en el aparato  
la sustancia a hidrogenar.

Alternativamente, puede llenarse el aparato con el lí-  
quido que contiene el electrolito, el catalizador y la sus-  
30

1 tancia a hidrogenar y llenar el aparato con nitrógeno. A  
continuación se aplica el potencial deseado al electrodo ac-  
tivo durante un cierto tiempo. La hidrogenación se inicia  
sustituyendo el nitrógeno por hidrógeno. En general, este  
5 último proceso de iniciación es más práctico y la selectivi-  
dad de la reacción de hidrogenación es algo mayor que cuando  
se aplica el primer proceso de iniciación.

10 En un tercer método, el potencial se aplica durante un  
cierto tiempo al líquido que contiene el electrolito y el  
catalizador en suspensión en un aparato lleno de hidrógeno  
o nitrógeno. Después se transfiere la mezcla a un reactor  
que contiene el substrato que ha de ser hidrogenado, que pue-  
de estar disuelto o dispersado en el mismo líquido o en  
otro.

15 La temperatura a la cual se lleva a cabo la hidrogena-  
ción no es crítica y depende de la actividad del catalizador  
seleccionado. Para el paladio, platino, etc., las velocida-  
des de reacción son suficientes a la temperatura ambiente,  
aunque pueden utilizarse temperaturas inferiores y superio-  
res. Para los catalizadores menos activos, puede ser nece-  
sario utilizar temperaturas más altas de hasta 100°C o inclu-  
so mayores. En general, la temperatura puede estar compendi-  
da entre -20°C y 200°C. Asimismo, la reacción puede llevarse  
a cabo a la presión atmosférica o a presiones más altas o  
20 incluso a una presión inferior a la atmosférica; en general  
la presión está comprendida entre 1 y 25 atmósferas. Natu-  
ralmente, se necesitan presiones superiores a la atmosférica  
si se desea operar a una temperatura superior al punto de  
ebullición del líquido.

30 El procedimiento de la invención puede aplicarse a la

1 hidrogenación de compuestos que contienen más de un doble  
enlace, para aumentar la selectividad de la reacción de hi-  
drogenación. Como ejemplos podemos mencionar los aceites tri-  
5 glicéridos, como aceite de soja, aceite de linaza, aceites  
de pescado, aceite de palma, etc.; ésteres de ácidos grasos  
como los ésteres metílicos, etílicos y otros ésteres alquí-  
licos, jabones, alcoholes y otros derivados de ácidos grasos  
y compuestos cíclicos poli-insaturados como el ciclododeca-  
trieno.

10 La invención es ilustrada además mediante los siguien-  
tes ejemplos que en modo alguno son limitativos. En los  
ejemplos, donde las proporciones de los componentes no suman  
100 %, no se han mencionado los componentes menos relevantes  
15 como los ácidos grasos C<sub>14</sub>, C<sub>17</sub>, C<sub>20</sub>, C<sub>22</sub>, etc. Estos por-  
centajes se expresan como moles %. Otros porcentajes se dan  
en peso.

En las tablas los ácidos grasos se designan por el nú-  
mero de átomos de carbono y el número de dobles enlaces que  
contienen, por ejemplo: C<sub>18</sub>:3 significa ácido linolénico,  
20 C<sub>18</sub>:2 ácido linoleico, etc.

#### EJEMPLO 1

Se realiza la hidrogenación a la presión atmosférica  
y a la temperatura ambiente en un aparato como el descrito  
en la Figura 1. En la figura: (1) es una vasija de 100 ml,  
25 provista de un agitador magnético (2), una entrada para el  
hidrógeno (3), dos electrodos de lámina de platino con una  
superficie de 5,5 cm<sup>2</sup>, uno de ellos paladiado y utilizado  
como catalizador (4) y el otro (5) que actúa como contra-  
electrodo, un capilar Luggin (6) que conduce a un electrodo  
30 de referencia de calomelanos (7) saturado acuoso, saturado

1 de cloruro sódico, a través de una unión líquida formada en  
una llave cerrada (8) y una combinación de llave más tapa  
(9) que permite la adición y la retirada de líquidos con  
una jeringa. La vasija y su tapa están conectados mediante  
5 un ancho reborde (10). El reactor se conecta a una bureta  
calibrada de 200 ml, llena de hidrógeno (purificado sobre  
catalizador BTS y  $\text{CaCl}_2$ ) y aceite de parafina. Los potencia-  
les controlados se suministran mediante un potencióstato,  
(de Chemicals Electronics Co., Durham, Inglaterra). Los po-  
-10 tenciales del catalizador se miden con respecto al electrodo  
de referencia con un voltímetro de tubo a vacío Philips  
PM 2440. Después de cargar el reactor y el capilar Luggin  
(hasta la llave) con una solución 0,1 N de perclorato de te-  
trabutylamonio en etanol absoluto (en el reactor, aproxima-  
15 damente 80 ml), el reactor se evacúa y purga con hidrógeno re-  
petidas veces, después de lo cual la solución y el cataliza-  
dor se saturan de hidrógeno procedente de la bureta, con  
agitación. Se mide el potencial, alcanzando un valor de  
-0,32 V frente a ECS en estado de equilibrio.

20 Después se agregan a la solución 0,641 g (2,18 mili-  
moles) de linoleato de metilo ( $M = 294,5$ ) y se continúa agi-  
tando. Se determina la composición de la mezcla de reacción  
por cromatografía de gas-líquido tanto después de la absor-  
ción de 51,7 ml de hidrógeno (necesaria para la hidrogena-  
25 ción de un doble enlace, es decir, 100 moles %) y después  
de haber reducido el contenido de linoleato al 2 %.

En esta operación no se aplica ningún potencial exter-  
no.

30 Se repite el experimento y esta vez se aplica un po-  
tencial externo de -1,10 V frente a ECS. Esta vez se intro-

1. ducen 0,669 g (2,27 milimoles) de linoleato de metilo en la  
vasija de reacción, que requieren 55,2 ml de hidrógeno por  
doble enlace. Durante este experimento se hace pasar una dé-  
bil corriente a través del sistema que asciende al equiva-  
5 lente electroquímico de alrededor del 0,5 % de los dobles  
enlaces existentes.

Los resultados se encuentran en la Tabla I donde las  
composiciones se dan en moles %.

TABLA I

| $\phi$<br>(V frente a. ECS)            | Linoleato | Ester mo<br>noénico. | Esteara<br>to | Absorción de<br>H <sub>2</sub> (moles %) |
|----------------------------------------|-----------|----------------------|---------------|------------------------------------------|
| No se aplica po-<br>tencial externo    | 2         | 14                   | 84            | 187                                      |
| -1,10                                  | 2         | 93                   | 3             | 102                                      |
| 15 No se aplica po-<br>tencial externo | 36        | 32                   | 32            | 100                                      |
| -1,10                                  | 6         | 92                   | 2,5           | 100                                      |

Una lámina desnuda no produce hidrogenación en absolu-  
to, lo que demuestra que el potencial aplicado solamente tie-  
ne efecto cuando hay presente una sustancia catalítica acti-  
va.

EJEMPLO 2

Se repite el Ejemplo 1 a excepción de que se hidrogena  
oleato de metilo. Sin potencial externo, el éster oleico  
es completamente hidrogenado a estearato de metilo. Con un  
25 potencial externo de -1,10 V frente a ECS, apenas se absor-  
be hidrógeno y el oleato permanece inalterado. No se detec-  
ta estearato de metilo por cromatografía de gas-líquido in-  
cluso después de 4 horas de reacción. Tampoco se forma nin-  
gún isómero trans.

1

EJEMPLO 3

Se repite el Ejemplo 1 a excepción de que se introduce linolenato de metilo en la vasija de reacción en lugar de linoleato de metilo y que se aplica un potencial de -0,90 V frente a ECS en lugar de -1,10 V frente a ECS.

5

Los resultados se encuentran en la Tabla II:

TABLA II

10

| $\phi$<br>(V frente a ECS)     | Linoleato | Ester dienoico | Ester monoénico | Estearato | Absorción de H <sub>2</sub> (moles %) |
|--------------------------------|-----------|----------------|-----------------|-----------|---------------------------------------|
| No se aplica potencial externo | 2         | 4              | 31,5            | 61        | 262                                   |
| -0,90                          | 2         | 43             | 53              | 1,5       | 170                                   |
| No se aplica potencial externo | 52,5      | 6              | 29              | 13        | 100                                   |
| -0,90                          | 34        | 36,5           | 26,5            | 0,5       | 100                                   |

15

20

Los Ejemplos 1 a 3 anteriores demuestran que la aplicación de un potencial al catalizador ejerce una influencia muy intensa sobre la selectividad. Se suprime la formación de compuestos saturados, que implica una selectividad S<sub>I</sub> muy alta, mientras que la S<sub>II</sub> también aumenta considerablemente, lo que se deduce del alto contenido en éster dienoico.

EJEMPLO 4

25

En la forma descrita en el Ejemplo 1, se hidrogena el linolenato de metilo utilizando un catalizador de negro de paladio y negro de platino. La composición de la mezcla de reacción se determina después de haberse convertido el 95 % del linolenato. Los resultados se encuentran en la Tabla III.

30

TABLA III

| <u>Catali-<br/>zador.</u> | $\emptyset$<br>(V frente a<br>ECS) | <u>Linole-<br/>nato</u> | <u>Ester<br/>dienoi-<br/>co</u> | <u>Ester mono-<br/>énico</u> | <u>Estearato</u> |
|---------------------------|------------------------------------|-------------------------|---------------------------------|------------------------------|------------------|
| Pt                        | no se apli-<br>ca potencial        | 5                       | 7                               | 12,5                         | 75               |
|                           | -0,60                              | 5                       | 32,5                            | 39                           | 23,5             |
| Pd                        | No se apli-<br>ca potencial        | 5                       | 5,5                             | 36                           | 53               |
|                           | -0,90                              | 5                       | 45                              | 47,5                         | 1                |

EJEMPLOS 5, 6 y 7

Estos ejemplos se realizan con un electrodo en suspen-  
sión en un aparato como el descrito en la Figura.2. En esta  
figura: (1) es el compartimiento catódico que contiene una  
tela metálica de platino (2) que sirve como electrodo activo  
y un agitador de campana (3) impulsado por un imán (4). El  
compartimiento catódico está conectado a través de una frita  
media (5) al compartimiento anódico (6) que contiene una lá-  
mina de platino (7) como contraelectrodo. Se suministra hi-  
drógeno a través de la entrada (8). Un capilar de Luggin (9)  
conduce a través de una frita media (10) a un electrodo de  
referencia de calomelanos saturado (11) que contiene una solu-  
ción acuosa saturada de cloruro sódico.

En este aparato se hidrogena linoleato de metilo utili-  
zando como catalizador paladio en polvo, níquel Raney y pa-  
ladio sobre carbón al 5 % de paladio, con un potencial exter-  
namente aplicado y también, con fines comparativos, sin po-  
tencial externo.

El medio de reacción está constituido por perclorato  
de tetraetilamonio 0,05 M en metanol. El potencial se contro-  
la como se ha descrito en el Ejemplo 1. La composición de la

1 mezcla de reacción se determina después de que se ha convertido el 90 % del linoleato de metilo.

Los resultados se encuentran en la Tabla IV.

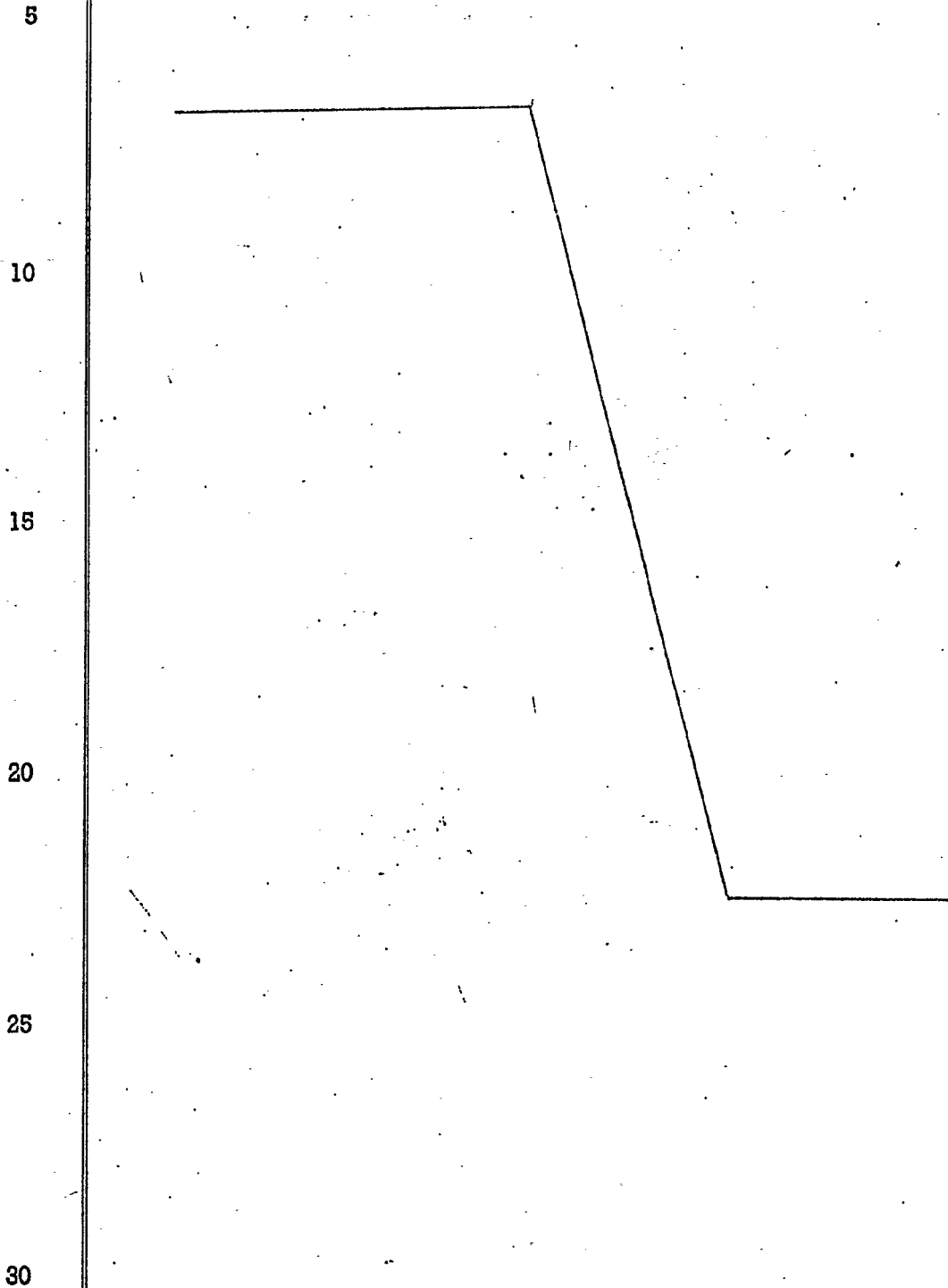


TABLE IV

| Ejemplo | Catalizador         | $\phi$ (V frente a EGS) | L <sup>a</sup> | M <sup>a</sup> | S <sup>a</sup> | Absorción de H <sub>2</sub> en moles % | Tiempo de hidrogenación en min. |
|---------|---------------------|-------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------------------------------|---------------------------------|
| 5       | Pd en polvo         | No se aplica potencial  | 10             | 82             | 8              | 97                                     | 37                              |
|         | " "                 | -0,9                    | 10             | 90             | -              | 85                                     | 40                              |
| 6       | Níquel Raney        | No se aplica potencial  | 10             | 87             | 3              | 90                                     | 70                              |
|         | " "                 | -0,3                    | 10             | 89,5           | 0,5            | 90                                     | 53                              |
| 7       | Pd al 5 % en carbón | No se aplica potencial  | 10             | 82             | 8              | 97                                     | 28                              |
|         | Pd al 5 % en carbón | -0,9                    | 10             | 90             | -              | 88                                     | 33                              |

<sup>a</sup> L = linoleato; M = éster monoénico; S = estearato.

TABLA IV

| <u>Ejemplo</u> | <u>Catalizador</u>    | <u>Ø (V frente a ECS)</u> | <u>L<sup>1</sup></u> | <u>M<sup>1</sup></u> | <u>S<sup>1</sup></u> |
|----------------|-----------------------|---------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 5              | Pd en polvo           | No se aplica poten_ cial  | 10                   | 82                   | 8                    |
| 5              | " "                   | -0,9                      | 10                   | 90                   | -                    |
| 6              | Níquel Raney          | No se aplica poten_ cial  | 10                   | 87                   | 3                    |
|                | " "                   | -0,3                      | 10                   | 89,5                 | 0,5                  |
| 7              | Pd al 5 % en car- bón | No se aplica poten_ cial  | 10                   | 82                   | 8                    |
| 10             | Pd al 5 % en car- bón | -0,9                      | 10                   | 90                   | -                    |

<sup>1</sup> L = linoleato; M = éster monoénico; S = estearato.

15

20

25

30

TABLA .IV

| <u>a ECS)</u>  | <u>L<sup>II</sup></u> | <u>M<sup>II</sup></u> | <u>S<sup>II</sup></u> | <u>Absorción de H<sub>2</sub><br/>en moles %</u> | <u>Tiempo de hidro-<br/>genación en min.</u> |
|----------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| a <u>poten</u> | 10                    | 82                    | 8                     | 97                                               | 37                                           |
|                | 10                    | 90                    | -                     | 85                                               | 40                                           |
| a <u>poten</u> | 10                    | 87                    | 3                     | 90                                               | 70                                           |
|                | 10                    | 89,5                  | 0,5                   | 90                                               | 53                                           |
| a <u>poten</u> | 10                    | 82                    | 8                     | 97                                               | 28                                           |
|                | 10                    | 90                    | -                     | 88                                               | 33                                           |

tearato.

1 Estos ejemplos también muestran el aumento de selecti-  
 vidad de la reacción de hidrogenación por aplicación de un  
 potencial a la superficie del catalizador, ya que se supri-  
 me la formación de estearato.

5 EJEMPLO 8

En un aparato como el descrito en los Ejemplos 5-7, se  
 hidrogenan alrededor de 4 g de aceite de soja con y sin un po-  
 tencial externamente aplicado de -0,9 V frente a ECS. El acei-  
 te se disuelve en una solución 0,05 M de perclorato de tetra-  
 10 etilamonio en acetona en una relación de aceite a líquido de  
 1:2. Al sistema se añade un 1 % de paladio en polvo, calcula-  
 do sobre el aceite. La hidrogenación se realiza a la tempera-  
 tura ambiente y a la presión atmosférica.

Los resultados se encuentran en la Tabla V.

15 TABLA V

| Acido graso                                       | Composición<br>del aceite<br>inicial (%) | Composición del producto hi-<br>drogenado (%) |                                                                   |
|---------------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
|                                                   |                                          | Sin poten-<br>cial exter-<br>no aplicado      | Con un potencial<br>externo aplicado<br>de -0,9 V frente<br>a ECS |
| 20 C18:3                                          | 7                                        | 2                                             | 2                                                                 |
| C18:2                                             | 53                                       | 41                                            | 48                                                                |
| C18:1                                             | 24                                       | 40                                            | 34                                                                |
| C18:0                                             | 4                                        | 4                                             | 4                                                                 |
| C16:0                                             | 12                                       | 12                                            | 12                                                                |
| 25 Contenido total<br>en trans (%)                | 0                                        | 14                                            | 10                                                                |
| Consumo de H <sub>2</sub><br>(ml/g de acef<br>te) | -                                        | 15,6                                          | 14,0                                                              |
| 30 Tiempo de hidro<br>genación (min.)             | -                                        | 116                                           | 160                                                               |

1 Este experimento pone de manifiesto la elevada selecti-  
 vidad  $S_{II}$  y la pequeña cantidad de isómeros trans formados  
 durante la hidrogenación cuando se aplica un potencial ex-  
 terno de acuerdo con la invención.

5 EJEMPLO 9

Se repite el Ejemplo 8 a excepción de que se utiliza me-  
 tanol como líquido en una relación de aceite a líquido de  
 1:4 aproximadamente y la cantidad de paladio en polvo es del  
 2,5 %. Como el aceite de soja es poco soluble en el metanol,  
 10 se forma un sistema bifásico en lugar del sistema monofási-  
 co del Ejemplo 8.

Los resultados se encuentran en la Tabla VI.

TABLA VI

| 15 | Acido graso                                        | Composición<br>del aceite<br>inicial (%) | Composición del producto hidro-<br>genado (%) |      |                                                                 |      |
|----|----------------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------|------|-----------------------------------------------------------------|------|
|    |                                                    |                                          | Sin poten-<br>cial exter<br>no aplicado       |      | Con un potencial ex<br>terno aplicado de<br>-0,9 V frente a ECS |      |
|    | C18:3                                              | 8                                        | 3                                             | 0    | 3                                                               | 0    |
|    | C18:2                                              | 53                                       | 35                                            | 16   | 52                                                              | 35   |
|    | C18:1                                              | 25                                       | 46                                            | 67   | 31                                                              | 51   |
| 20 | C18:0                                              | 4                                        | 6                                             | 7    | 4                                                               | 4    |
|    | C16:0                                              | 10                                       | 10                                            | 10   | 10                                                              | 10   |
|    | Contenido to-<br>tal en trans<br>(%)               | 0                                        | 13                                            | 27   | 4                                                               | 12   |
| 25 | Consumo de H <sub>2</sub><br>(ml/g de acei-<br>te) | -                                        | 19,3                                          | 37,0 | 4,7                                                             | 20,5 |
|    | Tiempo de hi-<br>drogenación<br>(minutos)          | -                                        | 35                                            | 69   | 15                                                              | 68   |

30

1

EJEMPLO 10

Se repite el Ejemplo 9 con una relación de las cantidades de aceite/líquido de 1:4. La hidrogenación se prosigue hasta que el aceite presenta un índice de yodo de 110 aproximadamente.

5

Los resultados se encuentran en la Tabla VII.

TABLA VII

| Acido graso                                | Composición del aceite inicial (%) | Composición del producto hidrogenado (%) |                                                          |
|--------------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
|                                            |                                    | Sin potencial externo aplicado           | Con un potencial externo aplicado de -0,9 V frente a ECS |
| C18:3                                      | 8                                  | 2                                        | 1                                                        |
| C18:2                                      | 53                                 | 31                                       | 35                                                       |
| C18:1                                      | 25                                 | 52                                       | 50                                                       |
| C18:0                                      | 4                                  | 5                                        | 4                                                        |
| C16:0                                      | 10                                 | 10                                       | 10                                                       |
| Contenido total en trans (%)               | 0                                  | 18                                       | 8                                                        |
| Punto de fusión (°C)                       | -                                  | 20                                       | <0                                                       |
| Indice de yodo                             | 133                                | 115                                      | 118                                                      |
| Consumo de H <sub>2</sub> (ml/g de aceite) | -                                  | 24,6                                     | 24,6                                                     |
| Tiempo de hidrogenación (minutos)          | -                                  | 25                                       | 140                                                      |

15

20

25

Este experimento pone de manifiesto que la cantidad de ácidos trans formados es muy baja y que el punto de fusión del producto es reducido por el control del potencial.

EJEMPLO 11

Se repite el Ejemplo 8 utilizando como líquido acetona conteniendo perclorato de tetraetilamonio 0,05 M. La rela-

30

1 ción de aceite a líquido es de 1:6 y el sistema contiene 10 % de níquel Raney como catalizador.

Los resultados se encuentran en la Tabla VIII.

TABLA VIII

| Acido graso                                | Composición del aceite inicial (%) | Composición del producto hidrogenado (%) |                                                         |
|--------------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
|                                            |                                    | Sin potencial externo aplicado           | Con un potencial externo aplicado de -1,5V frente a ECS |
| C18:3                                      | 7                                  | 2                                        | 2                                                       |
| C18:2                                      | 53                                 | 26                                       | 45                                                      |
| 10 C18:1                                   | 24                                 | 52                                       | 37                                                      |
| C18:0                                      | 4                                  | 8                                        | 5                                                       |
| C16:0                                      | 12                                 | 12                                       | 12                                                      |
| 15 Contenido total en trans (%)            | 0                                  | 13                                       | 7                                                       |
| Consumo de H <sub>2</sub> (ml/g de aceite) | -                                  | 33,0                                     | 24                                                      |
| Tiempo de hidrogenación (minutos)          | -                                  | 55                                       | 200                                                     |

20 Este ejemplo pone de manifiesto que empleando níquel Raney como catalizador también aumenta la selectividad de la hidrogenación y la cantidad de isómeros trans formados se reduce drásticamente mediante el potencial externo.

EJEMPLO 12

25 El aparato de la Figura 3 está constituido por una vasija de doble pared con una capacidad de 600 ml (1), a través de cuya camisa puede pasar agua termostaticada. La vasija está provista de cuatro tabiques (2) y un agitador (3). La vasija contiene además una tela metálica de acero inoxidable (4) que actúa como electrodo activo, un compartimiento

30

1 del contraelectrodo (5) conectado al compartimiento del elec-  
trodo activo a través de una frita de vidrio (6) y contien-  
do un contraelectrodo (7) de acero inoxidable o de platino.  
El compartimiento del contraelectrodo dispone de una conec-  
5 xión abierta con el espacio superior de la vasija (1) para  
igualar las presiones. Un electrodo de referencia de calome-  
lano saturado (8) está en contacto con el compartimiento del  
electrodo activo a través de un diafragma de cerámica (9) y  
un puente salino (10). La tapa de la vasija está provista  
10 de entradas para el aceite (11) y para el hidrógeno (12). Es-  
ta tapa está fijada a la vasija durante la hidrogenación me-  
diante un dispositivo de mordaza adecuado (13) sobre los re-  
bordes (14).

15 En este aparato se hidrogenan 90 g de aceite de soja  
a 24°C y a la presión atmosférica, aplicando un potencial  
externo de -0,95 V frente a ECS y agitando a 850 rpm. Se  
utiliza acetona como líquido en una relación volumétrica de  
aceite a líquido de 1:4,5. El electrolito es perclorato de  
tetraetilamonio (PTEA), utilizado a diferentes concentracio-  
20 nes. El catalizador es paladio en polvo en una proporción  
del 1,4 %.

Los resultados se encuentran en la Tabla IX:

25

30

TABLA IX

| Acido Graso                    | Composición del aceite inicial (%) |       | Composición del producto hidrogenado (%) a una cca concentración de PTEA de: |        |        | No se aplica potencial externo a PTEA 0,05 M |
|--------------------------------|------------------------------------|-------|------------------------------------------------------------------------------|--------|--------|----------------------------------------------|
|                                | 0,05M                              | 0,02M | 0,02M                                                                        | 0,005M | 0,005M |                                              |
| C18:3                          | .7                                 | 2     | 2                                                                            | 2      | 2      | 2                                            |
| C18:2                          | 55                                 | 45    | 45                                                                           | 45     | 45     | 33                                           |
| C18:1                          | 22                                 | 36    | 36                                                                           | 35     | 35     | 49                                           |
| C18:0                          | 4                                  | 4     | 4                                                                            | 4      | 4      | 5                                            |
| C16:0                          | 11                                 | 12    | 12                                                                           | 11     | 11     | 11                                           |
| Contenido total en trans (%)   | <1                                 | 8     | 8                                                                            | 9      | 9      | 16                                           |
| Tiempo de hidrogenación (min.) | -                                  | 40    | 43                                                                           | 39     | 39     | 21                                           |

1

5

10

15

20

25

50



TABLA IX

del producto  
(%) a una con-  
de PTEA de:

No se aplica potencial exter-  
no a PTEA 0,05 M

02M      0,005M

|   |    |    |
|---|----|----|
| 2 | 2  | 2  |
| 5 | 45 | 33 |
| 6 | 35 | 49 |
| 4 | 4  | 5  |
| 2 | 11 | 11 |
| 8 | 9  | 16 |
| 3 | 39 | 21 |

1 Este ejemplo pone de manifiesto que la concentración de electrolito apenas tiene ninguna influencia sobre el resultado de la hidrogenación.

EJEMPLO 13

5 Se hidrogena aceite de colza a 24°C y a la presión atmosférica en un aparato como el descrito en la Figura 3. Como catalizador se utiliza paladio en negro de humo conteniendo 3 % de paladio, en una proporción correspondiente a 100 ppm de paladio. El disolvente es acetona y la relación  
 10 de aceite de colza a acetona es de 1:4,5. El líquido contiene perclorato de tetraetilamonio (PTEA) 0,05M como electrolito.

Los resultados se encuentran en la Tabla X:

TABLA X

| Acido graso                       | Composición de aceite de partida (%) | Composición del producto hidrogenado (%)    |                                                           |
|-----------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
|                                   |                                      | Sin potencial externo aplicado <sup>1</sup> | Con un potencial externo aplicado de -0,95 V frente a ECS |
| C18:3                             | 10                                   | 2                                           | 2                                                         |
| C18:2                             | 19                                   | 15                                          | 19                                                        |
| C18:1                             | 59                                   | 70                                          | 66                                                        |
| C18:0                             | 2                                    | 3                                           | 2                                                         |
| C16:0                             | 5                                    | 5                                           | 5                                                         |
| Contenido total en trans (%)      | <1                                   | 11                                          | 5                                                         |
| Tiempo de hidrogenación (minutos) | -                                    | 15                                          | 45                                                        |

<sup>1</sup> Como catalizador se emplea 1,4 % de paladio en polvo.

1

EJEMPLO 14

Un sebo blanco de máxima calidad se hidrogena a 40°C y a la presión atmosférica en un aparato como el descrito en la Figura 3. Como catalizador se emplea 0,3 % de paladio en polvo. El líquido es acetona conteniendo PTEA 0,05M como electrolito, utilizada en una relación de aceite/líquido de 1:4,5.

5

Los resultados se encuentran en la Tabla XI.

TABLA XI

10

| Acido graso                       | Composición del aceite de partida (%) | Composición del producto hidrogenado (%)    |                                                          |
|-----------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
|                                   |                                       | Sin potencial externo aplicado <sup>1</sup> | Con un potencial externo aplicado de -0,95V frente a ECS |
| C18:3                             | 0,2                                   | -                                           | -                                                        |
| C18:2                             | 3                                     | 2                                           | 2                                                        |
| C18:1                             | 41                                    | 43                                          | 44                                                       |
| C18:0                             | 15                                    | 15                                          | 15                                                       |
| C16:0                             | 24                                    | 24                                          | 24                                                       |
| Contenido total en trans (%)      | 3                                     | 9                                           | 5                                                        |
| Tiempo de hidrogenación (minutos) | -                                     | 36                                          | 66                                                       |
| Indice de yodo                    | 49                                    | 46                                          | 46                                                       |

15

20

25

Aunque la influencia sobre la selectividad parece bastante baja, la cantidad de isómeros trans formada se ha reducido drásticamente, lo que ejerce una marcada influencia sobre los índices de dilatación del aceite, como se observa en la Tabla XII.

30

1

TABLA XII

| <u>Dilatación de</u>                          | <u>D<sub>15</sub></u> | <u>D<sub>20</sub></u> | <u>D<sub>25</sub></u> | <u>D<sub>30</sub></u> | <u>D<sub>35</sub></u> | <u>D<sub>40</sub></u> | <u>D<sub>45</sub></u> |
|-----------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Aceite inicial                                | 580                   | 505                   | 370                   | 255                   | 165                   | 60                    | 0                     |
| Hidrogenado sin potencial aplicado            | 820                   | 675                   | 505                   | 350                   | 215                   | 85                    | 0                     |
| Hidrogenado con un potencial externo aplicado | 665                   | 570                   | 420                   | 290                   | 180                   | 65                    | 0                     |

5

EJEMPLO 15

Se hidrogena aceite de palma a 40°C y a la presión atmosférica en un aparato como el descrito en la Figura 3. Como catalizador se emplea 0,5 % de paladio en polvo. El líquido es acetona conteniendo PTEA 0,05M como electrolito, utilizado en una relación de aceite a líquido de 1:4,5.

10

Los resultados se encuentran en la Tabla XIII.

15

TABLA XIII

Composición del producto hidrogenado (%)

| <u>Acido graso</u>                | <u>Composición del aceite de partida (%)</u> | <u>Composición del producto hidrogenado (%)</u> |                                                                  |
|-----------------------------------|----------------------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
|                                   |                                              | <u>Sin potencial externo aplicado</u>           | <u>Con un potencial externo aplicado de -0,95 V frente a ECS</u> |
| C18:3                             | 0,3                                          | -                                               | -                                                                |
| C18:2                             | 10,5                                         | 2,5                                             | 2,5                                                              |
| C18:1                             | 38,7                                         | 46                                              | 46,5                                                             |
| C18:0                             | 4,7                                          | 5,7                                             | 5,2                                                              |
| C16:0                             | 43,6                                         | 43,6                                            | 43,4                                                             |
| Contenido total en trans (%)      | <1                                           | 6                                               | 3                                                                |
| Tiempo de hidrogenación (minutos) | -                                            | 52                                              | 71                                                               |
| Indice de yodo                    | 53,6                                         | 44                                              | 45                                                               |

20

25

30

1

EJEMPLO 16

5

Se hidrogenan 90 g de aceite de pescado a 24°C en un aparato según la Figura 3. Se emplean 1,5 g de un catalizador constituido por paladio al 3 % en carbón. El líquido es acetona que se utiliza en una relación de aceite a líquido de 1:4,5 y que contiene PTEA 0,05M como electrolito. La hidrogenación se prosigue hasta que el consumo de hidrógeno es de 70 ml/g. Los resultados se encuentran en la Tabla XIV donde se comparan con los resultados obtenidos cuando el aceite de

10

pescado se hidrogena de forma convencional mediante un catalizador de níquel en dos fases a 150°C y 180°C y a una presión de 4 atmósferas.

TABLA XIV

15

|                              | <u>Aceite inicial</u> | <u>Aceite hidrogenado convencionalmente con un catalizador de níquel</u> | <u>Con un potencial externo aplicado de -0,95 V</u> |
|------------------------------|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| Indice de yodo               | 163                   | 75                                                                       | 75                                                  |
| Contenido total en trans (%) | <1                    | 42                                                                       | 37                                                  |
| 20 Dilatación:               |                       |                                                                          |                                                     |
| D <sub>15</sub>              |                       | 935                                                                      | 555                                                 |
| D <sub>20</sub>              |                       | 730                                                                      | 400                                                 |
| D <sub>25</sub>              |                       | 565                                                                      | 225                                                 |
| 25 D <sub>30</sub>           |                       | 330                                                                      | 65                                                  |
| D <sub>35</sub>              |                       | 100                                                                      | 0                                                   |
| D <sub>40</sub>              |                       | 10                                                                       | 0                                                   |

25

30

Sin un potencial externamente aplicado, se forma un 49% de isómeros trans con un índice de yodo de 75, utilizando un catalizador de paladio en carbón y trabajando en acetona.

EJEMPLOS 17 y 18

Se disuelven 100 ml de aceite de palma en 450 ml de acetona que contiene PTEA 0,05 M. La solución se hidrogena a 40°C a una presión de 78 cm de Hg en un aparato como el descrito en la Figura 3. En el Ejemplo 17, se emplea como catalizador 0,5 g de paladio en polvo. En el Ejemplo 18, se emplean 0,225 g de un catalizador de paladio en carbón que contiene 3 % de paladio.

Los resultados de las pruebas se encuentran en la Tabla XV.

TABLA XV

|    | <u>Aceite inicial</u>             | <u>Sin potencial externo aplicado</u> | <u>Con un potencial externo aplicado de -0,95V frente a ECS</u> | <u>Con un potencial externo aplicado de -0,95V frente a ECS</u> |
|----|-----------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| 15 | Catalizador                       | 0,5 g Pd                              | 0,5 g Pd                                                        | 0,225 g Pd<br>3%/C                                              |
|    | Consumo de hidrógeno (ml)         | 860                                   | 789                                                             | 781                                                             |
|    | Tiempo de hidrogenación (minutos) | 21                                    | 73                                                              | 56                                                              |
| 20 | Indice de yodo                    | 53,5                                  | 45,0                                                            | 45,0                                                            |
|    | C16:0 (%)                         | 42,2                                  | 42,0                                                            | 42,5                                                            |
|    | C18:0 (%)                         | 6,0                                   | 7,7                                                             | 6,6                                                             |
|    | C18:1 (%)                         | 38,0                                  | 46,9                                                            | 47,7                                                            |
| 25 | C18:2 (%)                         | 12,5                                  | 2,0                                                             | 2,0                                                             |
|    | Contenido total en trans (%)      | <1                                    | 9                                                               | 6                                                               |
|    | Extinción                         |                                       |                                                                 |                                                                 |
|    | E 232                             | 2,268                                 | 2,101                                                           | 2,003                                                           |
| 30 | E 268                             | 1,518                                 | 0,411                                                           | 0,309                                                           |

TABLA XV. (continuación)

|                 | <u>Aceite inicial</u> | <u>Sin potencial externo aplicado</u> | <u>Con un potencial externo aplicado de -0,95V frente a ECS</u> | <u>Con un potencial externo aplicado de -0,95V frente a ECS</u> |
|-----------------|-----------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Dilatación      |                       |                                       |                                                                 |                                                                 |
| D <sub>15</sub> | 750                   | 1280                                  | 1110                                                            |                                                                 |
| D <sub>20</sub> | 595                   | 1130                                  | 925                                                             |                                                                 |
| D <sub>25</sub> | 405                   | 860                                   | 665                                                             |                                                                 |
| D <sub>30</sub> | 265                   | 560                                   | 425                                                             |                                                                 |
| D <sub>35</sub> | 155                   | 360                                   | 255                                                             |                                                                 |
| D <sub>40</sub> | 25                    | 140                                   | 80                                                              |                                                                 |
| D <sub>45</sub> | 0                     | 0                                     | 10                                                              |                                                                 |
| D <sub>50</sub> | 0                     | 0                                     | 10                                                              |                                                                 |
| D <sub>55</sub> | 0                     | 0                                     | 0                                                               |                                                                 |

EJEMPLO 19

Se disuelven 100 g de trans, trans, cis-1,5,9-ciclododecatrieno (CDT) en 450 ml de acetona conteniendo PTEA 0,05 M. La hidrogenación se realiza en un aparato como el descrito en la Figura 3, a una temperatura de 24°C y una presión de 78 cm Hg con paladio al 3 % en carbón como catalizador.

Sin aplicar potencial externo, se absorben 42,6 litros de H<sub>2</sub> en 6 horas; con un potencial aplicado externamente de -0,95 V frente a ECS solamente se absorben 19,5 litros de H<sub>2</sub> en 6 horas. Esta última hidrogenación se interrumpe al cabo de 13,5 horas cuando se han absorbido 26,6 litros de H<sub>2</sub>, porque el consumo de hidrógeno ha cesado prácticamente.

En ambos experimentos, el trans, trans, cis-1,5,9-CDT se convierte a la misma velocidad. El potencial externamente aplicado reduce la cantidad de trans, trans, trans-CDT. Asimismo se forma menos ciclododecano. Durante la reacción con

1 el potencial externamente aplicado, la cantidad de dienos en la mezcla de reacción es siempre más alta, en comparación con la operación en la que no se aplica un potencial externo.

5 El curso de la hidrogenación está mostrado también en las Figuras 4A y 4B. Las diferentes curvas dan las concentraciones de los componentes del sistema en función del consumo de hidrógeno. Las curvas marcadas "a" muestran la concentración de un componente particular cuando no se aplica potencial externo. Las curvas correspondientemente numeradas marcadas "b" dan las concentraciones del mismo componente durante la hidrogenación con un potencial externamente aplicado de -0,95 V frente a ECS. Por comodidad, las designaciones de las diferentes curvas están resumidas en la Tabla XVI.

15 TABLA XVI

| Componente               | Sin potencial externo aplicado | Con un potencial externo aplicado de -0,95 V frente a ECS | Observaciones |
|--------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------------------|---------------|
| cis,trans,trans-trieno   | a1 <sup>1</sup>                | b1                                                        | } Fig.4A      |
| trans,trans,trans-trieno | a2                             | b2                                                        |               |
| dieno                    | a3                             | b3                                                        |               |
| ciclododecano            | a4                             | b4                                                        |               |
| monoenos totales         | a5                             | b5                                                        | } Fig.4B      |
| cis-monoenos             | a6                             | b6                                                        |               |
| trans-monoenos           | a7                             | b7                                                        |               |

1 Las curvas a1 y b1 coinciden.

EJEMPLOS 20-24

1 En un aparato como el de la Figura 3 se hidrogena acei  
te de soja. En el Ejemplo 20 el potencial se aplica a una  
mezcla de líquido, electrolito y el catalizador en atmósfera  
5 de hidrógeno y después de equilibrar, se inicia la hidroge-  
nación por inyección del aceite en el aparato. En los Ejem-  
plos 21 a 24 se introducen en la vasiija de reacción el cata-  
lizador, el líquido, el electrolito y el aceite, después  
se aplica sobre el sistema una atmósfera de nitrógeno y una  
vez alcanzado el equilibrio se inicia la hidrogenación sus-  
tituyendo el nitrógeno por hidrógeno. Las demás condiciones  
de hidrogenación y los resultados se encuentran en la Ta-  
bla XVII.

15

20

25

30

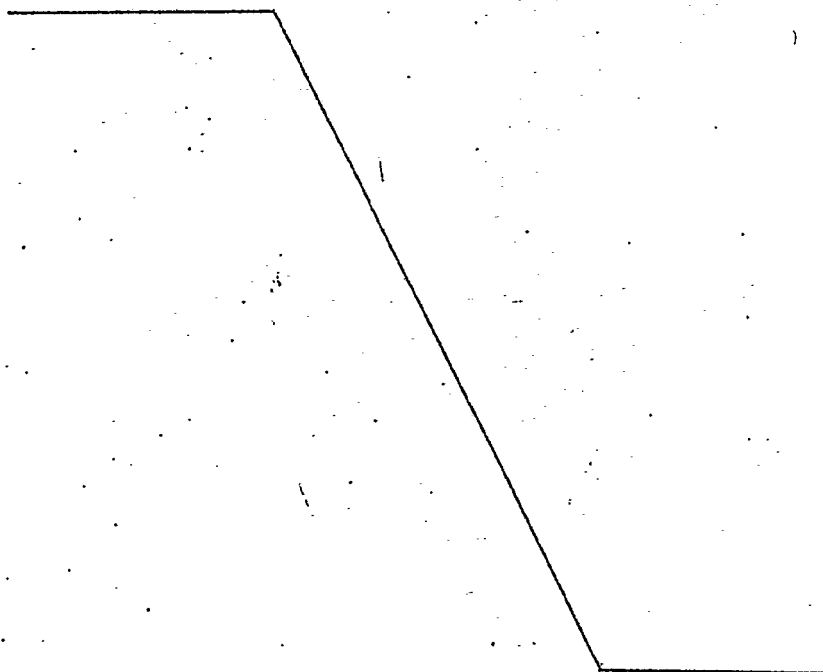


TABLA XVII

| Ej. | Aceite de soja         | Solución de electrolito   | Atmósfera en la que se aplica el potencial | Potencial externo aplicado (V frente a ECS) | Tiempo de hidrogenación (minutos) | Consumo de H <sub>2</sub> (ml) | Contenido total en trans(%) | C16:0 (%) | C18:0 (%) | C18:1 (%) | C18:2 (%) | C18:3 (%)        |
|-----|------------------------|---------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------------|
|     | aceite de soja inicial |                           |                                            |                                             |                                   |                                | <1                          | 11,0      | 3,6       | 21,9      | 54,8      | 7,1 <sup>‡</sup> |
| 20  | 100 ml                 | 450 ml PTEA 0,05M-acetona | H <sub>2</sub>                             | -0,95                                       | 40                                | 1450                           | 8                           | 11,1      | 3,9       | 35,9      | 45,0      | 2,0 <sup>‡</sup> |
| 22  | 100 ml                 | 500 ml PTEA 0,05M-acetona | N <sub>2</sub>                             | -0,95                                       | 57                                | 1500                           | 7                           | 10,8      | 3,8       | 35,0      | 46,9      | 2,0 <sup>‡</sup> |
| 22  | 200 ml                 | 300 ml PTEA 0,05M-acetona | N <sub>2</sub>                             | -0,95                                       | 88                                | 3000                           | 7                           | 10,8      | 3,8       | 35,4      | 46,2      | 2,0 <sup>‡</sup> |
| 23  | 200 ml                 | 300 ml PTEA 0,05M-acetona | N <sub>2</sub>                             | -1,2                                        | 189                               | 2350                           | 7                           | 10,8      | 3,7       | 31,6      | 50,3      | 2,0 <sup>‡</sup> |
| 24  | 200 ml                 | 300 ml PTEA 0,05M-acetona | N <sub>2</sub>                             | -1,5                                        | 245                               | 2300                           | 6                           | 10,8      | 3,8       | 30,6      | 51,4      | 2,0 <sup>‡</sup> |

<sup>‡</sup> C18:3 contiene 0,4 % de isómeros designados como ácido 6,9,12-octadecatienoico. En todos los ejemplos se utilizan 1,25 g de paladio en polvo como catalizador.

TABLA XVII

| Ej. | Aceite de soja         | Solución de electrolito      | Atmósfera en la que se aplica el potencial | Potencial externo aplicado (V frente a ECS) | Tiempo de hidrogenación (minutos) | Consumo de H <sub>2</sub> (ml) | Contenido total en trans(%) |
|-----|------------------------|------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|
|     | aceite de soja inicial | de soja inicial              |                                            |                                             |                                   |                                | <1                          |
| 20  | 100 ml                 | 450 ml PTEA<br>0,05M-acetona | H <sub>2</sub>                             | -0,95                                       | 40                                | 1450                           | 8                           |
| 22  | 100 ml                 | 500 ml PTEA<br>0,05M-acetona | N <sub>2</sub>                             | -0,95                                       | 57                                | 1500                           | 7                           |
| 22  | 200 ml                 | 300 ml PTEA<br>0,05M-acetona | N <sub>2</sub>                             | -0,95                                       | 88                                | 3000                           | 7                           |
| 23  | 200 ml                 | 300 ml PTEA<br>0,05M-acetona | N <sub>2</sub>                             | -1,2                                        | 189                               | 2350                           | 7                           |
| 24  | 200 ml                 | 300 ml PTEA<br>0,05M-acetona | N <sub>2</sub>                             | -1,5                                        | 245                               | 2300                           | 6                           |

\* C18:3 contiene 0,4 % de isómeros designados como ácido 6,9,12-octadecat  
 En todos los ejemplos se utilizan 1,25 g de paladio en polvo como catali

TABLA XVII

| Tiempo de hidrogenación (minutos) | Cósumo de H <sub>2</sub> (ml) | Contenido total en trans (%) | C16:0 (%) | C18:0 (%) | C18:1 (%) | C18:2 (%) | C18:3 (%)        |
|-----------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------------|
|                                   |                               | <1                           | 11,0      | 3,6       | 21,9      | 54,8      | 7,1 <sup>±</sup> |
| 40                                | 1450                          | 8                            | 11,1      | 3,9       | 35,9      | 45,0      | 2,0 <sup>±</sup> |
| 57                                | 1500                          | 7                            | 10,8      | 3,8       | 35,0      | 46,9      | 2,0 <sup>±</sup> |
| 88                                | 3000                          | 7                            | 10,8      | 3,8       | 35,4      | 46,2      | 2,0 <sup>±</sup> |
| 189                               | 2350                          | 7                            | 10,8      | 3,7       | 31,6      | 50,3      | 2,0 <sup>±</sup> |
| 245                               | 2300                          | 6                            | 10,8      | 3,8       | 30,6      | 51,4      | 2,0 <sup>±</sup> |

omo ácido 6,9,12-octadecatrienoico.

ladio en polvo como catalizador.

1            Estos experimentos demuestran que el procedimiento ini-  
cial descrito en los Ejemplos 21 a 24 (donde el potencial se  
aplica en atmósfera de nitrógeno) conduce a una selectividad  
mayor de la reacción de hidrogenación. Mejora especialmente  
5            S<sub>II</sub>. La Tabla demuestra además que aplicando un potencial  
más negativo aumenta la selectividad y también disminuye el  
contenido en trans del producto de hidrogenación.

EJEMPLO 25

10           En un aparato como el mostrado en la Figura 3, se di-  
suelven 100 ml de aceite de soja disueltos en 450 ml de ace-  
tona conteniendo PTEA 0,05 M, con 1,25 g de paladio en polvo  
como catalizador. En este caso el potencial sobre el catali-  
zador no se aplica mediante un potencióstato sino que se  
15           aplica un potencial entre el electrodo activo y el contra-  
electrodo mediante un suministro de corriente continua, cuyo  
voltaje se eleva hasta que el potencial entre el electrodo  
activo y el electrodo de referencia (ECS) es de -1,5 V. Du-  
rante la aplicación del potencial se mantiene una atmósfera  
de nitrógeno en el aparato; al cabo de media hora se inte-  
20           rrumpe el suministro de corriente y se inicia la hidrogena-  
ción sustituyendo el nitrógeno por hidrógeno. Durante la hi-  
drogenación se mide el potencial del electrodo activo. Este  
experimento se realiza a una temperatura de 24°C y a una pre-  
sión de 78 cm Hg.

25           Los resultados de este experimento se encuentran en  
la Tabla XVIII.

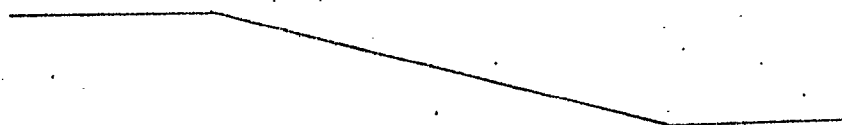


TABLA XVIII

| Tiempo de hi<br>drogenación,<br>(minutos) | Absorción<br>de F <sub>2</sub> (ml) | Potencial<br>(V frente<br>a EGS) | Trans<br>(%) | Composición de ácidos grasos (%) |       |       |       |                  |
|-------------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|--------------|----------------------------------|-------|-------|-------|------------------|
|                                           |                                     |                                  |              | C16:0                            | C18:0 | C18:1 | C18:2 | C18:3            |
| 0                                         | aceite inicial                      |                                  | <1           | 10,8                             | 3,55  | 20,7  | 55,6  | 7,5 <sup>a</sup> |
| 83                                        | 0                                   | -1,14                            |              |                                  |       |       |       |                  |
| 197                                       | 500                                 | -1,03                            | 2            | 11,0                             | 3,6   | 24,4  | 54,9  | 4,5 <sup>a</sup> |
| 237                                       | 1150                                | -1,02                            | 5            | 10,9                             | 3,7   | 30,2  | 51,6  | 2,0 <sup>a</sup> |
| 299                                       | 1500                                | -0,98                            | 6            | 10,9                             | 3,7   | 34,0  | 48,6  | 1,2 <sup>a</sup> |
|                                           | 2000                                | -0,93                            | 7            | 10,8                             | 3,7   | 39,9  | 43,6  | 0,7 <sup>a</sup> |

<sup>a</sup> C18:3 contiene 0,4 % de isómeros designados como ácidos 6,9,12-octadecatríenico.



ABLA XVIII

Composición de ácidos grasos (%)

|   | <u>C18:0</u> | <u>C18:1</u> | <u>C18:2</u> | <u>C18:3</u>     |
|---|--------------|--------------|--------------|------------------|
| 8 | 3,55         | 20,7         | 55,6         | 7,5 <sup>±</sup> |
| 0 | 3,6          | 24,4         | 54,9         | 4,5 <sup>±</sup> |
| 9 | 3,7          | 30,2         | 51,6         | 2,0 <sup>±</sup> |
| 9 | 3,7          | 34,0         | 48,6         | 1,2 <sup>±</sup> |
| 8 | 3,7          | 39,9         | 43,6         | 0,7 <sup>±</sup> |

ácidos 6,9,12-octadecatriénico.

1 Este ejemplo demuestra que el potencial aplicado al ca-  
talizador después de desconectar el suministro de corriente  
al principio disminuye rápidamente desde -1,5 V frente a ECS  
hasta unos -1 V frente a ECS, potencial este último que sólo  
5 disminuye muy lentamente en el curso de la hidrogenación. La  
selectividad de la hidrogenación es muy buena.

EJEMPLO 26

10 Se hidrogena aceite de soja en el aparato descrito en  
la Figura 3. El aparato se carga con 100 ml de aceite, 450  
ml de acetona conteniendo PTEA 0,05 M y catalizador. El po-  
tencial no se aplica mediante un potencióstato sino que se  
aplica un potencial entre el electrodo activo y el contra-  
electrodo mediante un suministro de corriente continua  
(D050-10 Delta Elektronika), cuyo voltaje se eleva hasta que  
15 el potencial entre el electrodo activo y el electrodo de re-  
ferencia (ECS) es -1,5 V. Durante la aplicación de dicho po-  
tencial se mantiene una atmósfera de nitrógeno en el aparato.  
Al principio de la hidrogenación se sustituye el nitrógeno  
por hidrógeno. Durante la hidrogenación, el potencial del  
20 sistema se mantiene en -1,5 V frente a ECS mediante un su-  
ministro de corriente continua.

La hidrogenación se realiza a 24°C y a la presión  
atmosférica.

25 Se ensayaron varios catalizadores. La Tabla XIX ilus-  
tra los resultados.



TABLA XIX

| Catalizador (carga)               | Potencial im-<br>puesto (V en<br>te a 30S) | Tiempo de<br>hidrogena-<br>ción (mi-<br>nutos) | Trans<br>(%) | Composición de ácidos grasos (%) |       |       |                    |
|-----------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------------------------|--------------|----------------------------------|-------|-------|--------------------|
|                                   |                                            |                                                |              | C18:0                            | C18:1 | C18:2 | C18:3 <sup>a</sup> |
| Aceite inicial                    |                                            |                                                | <1           | 3,6                              | 20,7  | 55,6  | 7,5                |
| 5% Rh/G (200 mg Rh/kg<br>aceite)  | ninguno                                    | 150                                            | 18           | 14,1                             | 38,4  | 32,5  | 2,0                |
| 5% Rh/G (500 mg Rh/kg<br>aceite)  | -1,5                                       | 113                                            | 10           | 4,4                              | 37,4  | 42,7  | 2,0                |
| 5% Ru/G (1200 mg Ru/kg<br>aceite) | ninguno                                    | 600                                            | 31           | 16,4                             | 36,2  | 31,7  | 2,0                |
| 5% Ru/G (3000 mg Ru/kg<br>aceite) | -1,5                                       | 53                                             | 32           | 5,2                              | 38,2  | 39,9  | 2,0                |
| 5% Pt/G (100 mg Pt/kg<br>aceite)  | ninguno                                    | 241                                            | 4            | 17,7                             | 39,4  | 28,1  | 2,0                |
| 5% Pt/G (600 mg Pt/kg<br>aceite)  | -1,5                                       | 112                                            | 2            | 5,6                              | 37,0  | 42,6  | 2,0                |
| Ni Raney (0,8 % Ni)               | ninguno                                    | 296                                            | 12           | 6,3                              | 43,9  | 35,6  | 2,0                |
| Ni Raney (3 % Ni)                 | -1,5                                       | 163                                            | 7            | 3,8                              | 36,5  | 45,0  | 2,0                |
| 5% Pd/G (50 mg Pd/kg<br>aceite)   | ninguno                                    | 63                                             | 16           | 5,1                              | 45,3  | 34,4  | 2,0                |
| 3% Pd/G (150 mg Pd/kg<br>aceite)  | -1,5                                       | 14                                             | 5            | 3,7                              | 27,5  | 53,8  | 2,0                |

<sup>a</sup> C18:3 contiene 0,4 % de isómeros designados como ácido 6,9,12-octadecatienoico.

TABLA XIX

1

5

10

15

20

25

30

| <u>Catalizador (carga)</u>        | <u>Potencial im-<br/>puesto (V fren-<br/>te a ECS)</u> | <u>Tiempo de<br/>hidrogena-<br/>ción (mi-<br/>nutos)</u> | <u>Trans<br/>(%)</u> | <u>Comp<br/>C18:0</u> |
|-----------------------------------|--------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------|-----------------------|
| Aceite inicial                    |                                                        |                                                          | <1                   | 3,6                   |
| 5% Rh/C (200 mg Rh/kg<br>aceite)  | ninguno                                                | 150                                                      | 18                   | 14,1                  |
| 5% Rh/C (500 mg Rh/kg<br>aceite)  | -1,5                                                   | 119                                                      | 10                   | 4,4                   |
| 5% Ru/C (1200 mg Ru/kg<br>aceite) | ninguno                                                | 600                                                      | 31                   | 16,4                  |
| 5% Ru/C (3000 mg Ru/kg<br>aceite) | -1,5                                                   | 53                                                       | 32                   | 5,2                   |
| 5% Pt/C (100 mg Pt/kg<br>aceite)  | ninguno                                                | 241                                                      | 4                    | 17,7                  |
| 5% Pt/C (600 mg Pt/kg<br>aceite)  | -1,5                                                   | 112                                                      | 2                    | 5,6                   |
| Ni Raney (0,8 % Ni)               | ninguno                                                | 296                                                      | 12                   | 6,3                   |
| Ni Raney (3 % Ni)                 | -1,5                                                   | 163                                                      | 7                    | 3,8                   |
| 5% Pd/C (50 mg Pd/kg<br>aceite)   | ninguno                                                | 63                                                       | 16                   | 5,1                   |
| 3% Pd/C (150 mg Pd/kg<br>aceite)  | -1,5                                                   | 14                                                       | 5                    | 3,7                   |

\* C18:3 contiene 0,4 % de isómeros designados como ácido 6,9,12-octadecat

TABLA XIX

| ie<br>na<br>i-<br>) | Composición de ácidos grasos (%) |              |              |              |                          |
|---------------------|----------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------------------|
|                     | Trans<br>(%)                     | <u>C18:0</u> | <u>C18:1</u> | <u>C18:2</u> | <u>C18:3<sup>†</sup></u> |
| <1                  |                                  | 3,6          | 20,7         | 55,6         | 7,5                      |
| 18                  |                                  | 14,1         | 38,4         | 32,5         | 2,0                      |
| 10                  |                                  | 4,4          | 37,4         | 42,7         | 2,0                      |
| 31                  |                                  | 16,4         | 36,2         | 31,7         | 2,0                      |
| 32                  |                                  | 5,2          | 38,2         | 39,9         | 2,0                      |
| 4                   |                                  | 17,7         | 39,4         | 28,1         | 2,0                      |
| 2                   |                                  | 5,6          | 37,0         | 42,6         | 2,0                      |
| 12                  |                                  | 6,3          | 43,9         | 35,6         | 2,0                      |
| 7                   |                                  | 3,8          | 36,5         | 45,0         | 2,0                      |
| 16                  |                                  | 5,1          | 45,3         | 34,4         | 2,0                      |
| 5                   |                                  | 3,7          | 27,5         | 53,8         | 2,0                      |

omo ácido-6,9,12-octadecatrienoico.

1           En el experimento con Rh/C se forma 0,2-0,3 % de dieno conjugado. El catalizador Ru/C forma alrededor de 1,5 % de dieno conjugado durante las hidrogenaciones.

5           Se demuestra que el contenido en ácido graso saturado disminuye y el contenido en ácido linoleico aumenta con el potencial impuesto.

EJEMPLO 27

10           Se aplica el potencial al catalizador con un suministro de corriente continua en un aparato como el descrito en la Figura 2.

15           Sin embargo, el electrodo de calomelanos saturado se pone en contacto con el compartimiento catódico (compartimiento del electrodo activo) a través de un diafragma de cerámica y un puente salino, es decir, el mismo contacto mencionado en el Ejemplo 12.

          El aparato se carga con acetona que contiene PTEA 0,05 M y catalizador.

20           En atmósfera de nitrógeno se impone sobre este sistema un potencial de hasta -1,4 V frente al ECS con ayuda de una corriente continua (D 050-10 Delta Elektronika) durante 45 minutos. Se utiliza un aparato como el descrito en el Ejemplo 12, Figura 3, como reactor de hidrogenación y se llena con 100 ml de aceite de soja y 450 ml de acetona.

25           La acetona del reactor de hidrogenación no contiene electrolito.

30           El contenido del compartimiento catódico del aparato mostrado en la Figura 2, que es alrededor de 30 ml, se transfiere al compartimiento del electrodo activo del reactor de hidrogenación. Este reactor no se conecta con un potencióstato ni con un suministro de corriente continua. En el

1 reactor de hidrogenación, el potencial entre el electrodo activo y el electrodo de referencia (ECS) se mide con un voltímetro de tubo de vacío.

La Tabla XX resume los resultados.

5 Catalizador: 1 gramo de paladio en polvo.

Temperatura: 24°C. Presión atmosférica.

TABLA XX

| Tiempo (min.) | Absorción de H <sub>2</sub> (ml) | Potencial (V frente a ECS) | Trans (%) | C18:0 (%) | C18:1 (%) | C18:2 (%) | C18:3 <sup>†</sup> (%) |
|---------------|----------------------------------|----------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------------------|
|               | aceite de soja                   | inicial                    | <1        | 3,6       | 20,7      | 55,6      | 7,5                    |
| 150           | 500                              | -1,03                      | 3         | 3,7       | 24,3      | 54,1      | 5,1                    |
| 270           | 1000                             | -1,02                      | 4         | 3,7       | 27,7      | 52,9      | 3,2                    |
| 352           | 1400                             | -1,00                      | 5         | 3,7       | 31,0      | 50,8      | 2,0                    |
| 398           | 2000                             | -0,97                      | 7         | 3,8       | 38,5      | 44,0      | 1,1                    |

10

15

<sup>†</sup> C18:3 contiene 0,4 % de isómeros designados como ácido 6,9,12-octadecatrienoico.

EJEMPLO 28

20 Se repite el Ejemplo 27 empleando paladio al 3 % en carbón como catalizador (carga de catalizador: 25 mg Pd/kg aceite). En atmósfera de nitrógeno se aplica un potencial de hasta -1,3 V frente a ECS durante 60 minutos, en un aparato como el indicado en la Figura 2.

25 El contenido del compartimiento catódico se transfiere a un reactor de vidrio de 3 litros provisto de agitador y llenado con 650 ml de aceite de soja y 650 ml de acetona. Al cabo de 100 minutos de hidrogenación, el aceite de soja presenta las siguientes características analíticas:

Indice de yodo: 120,9

30 Contenido en trans: 5 %

30

1 Concentración de paladio: 0,2 mg Pd/kg de aceite después  
de filtrar.

Composición de ácidos grasos (%): C16:0 = 10,5, C18:0 = 3,8,  
C18:1 = 31,6, C18:2 = 50,8,  
5 C18:3 = 1,9.

El aceite hidrogenado se refina y evalúa para deter-  
minar su sabor y capacidad de conservación.

Después de refinar, el contenido en paladio del aceite  
asciende a 0,03 mg Pd/kg aceite.

10 Al cabo de 10 semanas el aceite todavía tiene un sabor  
bastante bueno.

#### EJEMPLO 29

15 Se repite el Ejemplo 27; sin embargo, el aparato des-  
crito en la Fig. 2 se llena con el catalizador y un líquido  
que contiene los electrolitos mencionados en la Tabla XXI.

Se aplica a estos sistemas bajo nitrógeno un potencial  
de hasta -1,0 V frente a ECS con un suministro de corriente  
continua.

20 La hidrogenación se realiza en un aparato como el mos-  
trado en la Figura 3, que contiene 100 ml de aceite de soja  
y 450 ml de acetona.

Temperatura: 24°C. Presión atmosférica

La Tabla XXI contiene los resultados.

25 Cuando se emplea metanol como líquido para el electro-  
lito (en el aparato mostrado en la Figura 2) durante la  
aplicación del potencial, se detectan ésteres metílicos en  
los productos hidrogenados.

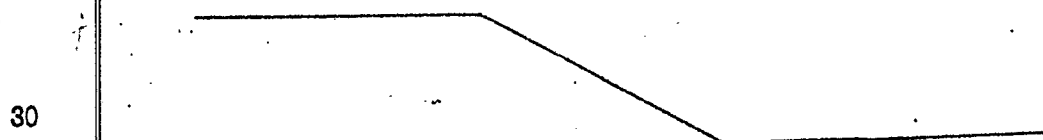


TABLA XXI

| Solución de electrolito en el aparato descrito en la Fig. 2          | Catalizador (carga mg Pd/kg aceite) | Tiempo de hidrogenación (min) | Potenciales frente a ECS durante la hidrogenación Después de absorber 500 ml de H <sub>2</sub> A C18:3 = 2% | Trans (%) | Composición de ácidos grasos (%) |       |       |      |     |
|----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|----------------------------------|-------|-------|------|-----|
|                                                                      |                                     |                               |                                                                                                             |           | C16:0                            | C18:0 | C18:1 |      |     |
|                                                                      | aceite inercial                     |                               |                                                                                                             |           |                                  |       |       |      |     |
|                                                                      | 5% Pd/G (200)                       | 46                            | -0,62 V                                                                                                     | 8         | 10,5                             | 3,9   | 21,5  | 53,9 | 8,5 |
| dodecil-6-sulfonato sódico 0,02M en acetona (conteniendo 5% de agua) | 5% Pd/G (200)                       | 46                            | -0,83 V                                                                                                     | 8         | 10,6                             | 4,4   | 40,0  | 41,5 | 2,0 |
| para-toluensulfonato de tetraetilamonio 0,05M en acetona             | 5% Pd/G (200)                       | 40                            | -0,72 V                                                                                                     | 7         | 10,5                             | 4,1   | 35,4  | 46,6 | 2,0 |
| bromuro de tetraetilamonio 0,03M en acetona                          | 3% Pd/G (400)                       | 35                            | -0,86 V                                                                                                     | 7         | 10,5                             | 4,0   | 33,0  | 49,2 | 2,0 |
| acetato de tetrametilamonio 0,05M en metanol                         | 3% Pd/G (200)                       | 24                            | -0,67 V                                                                                                     | 5         | 10,5                             | 3,9   | 31,2  | 51,3 | 2,0 |
| metanolato sódico 0,05M en metanol                                   | 3% Pd/G (200)                       | 48                            | -0,63 V                                                                                                     | 7         | 10,5                             | 3,9   | 34,7  | 47,3 | 2,0 |
| fosfato de tetraetilamonio 0,05M en acetona                          | 3% Pd/G (500)                       | 29                            | -0,64 V                                                                                                     | 7         | 10,4                             | 4,1   | 35,4  | 46,4 | 2,0 |
| acetato sódico 0,05M en metanol                                      | 5% Pd/G (700)                       | 350                           | -0,96 V                                                                                                     | 7         | 10,6                             | 3,9   | 27,6  | 52,8 | 3,6 |
| hidróxido sódico 0,1M en metanol (conteniendo 5% de agua)            | 5% Pd/G (700)                       | 330                           | -0,96 V                                                                                                     | 6         | 10,6                             | 3,9   | 26,6  | 53,3 | 3,6 |

\* potencial frente al ECS a C18:3 = 3,6 %.

TABLA XXI

1

5

10

15

20

25

30

| Solución de electrolito en el aparato descrito en la Fig. 2          | Catalizador (carga mg Pd/kg aceite) | Tiempo de hidrogenación (min) | Potenciales frente a ECS durante la hidrogenación |                      |
|----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------------------|----------------------|
|                                                                      |                                     |                               | Después de absorber 500 ml de H <sub>2</sub>      | A C18:3 = 2%         |
|                                                                      | aceite inicial                      |                               |                                                   |                      |
| dodecil-6-sulfonato sódico 0,02M en acetona (conteniendo 5% de agua) | 5% Pd/C (200)                       | 46                            | -0,62 V                                           | -0,83 V              |
| para-toluensulfonato de tetraetilamonio 0,05M en acetona             | 5% Pd/C (200)                       | 40                            | -0,72 V                                           | -0,83 V              |
| bromuro de tetraetilamonio 0,03M en acetona                          | 3% Pd/C (400)                       | 35                            | -0,86 V                                           | -0,87 V              |
| acetato de tetrametilamonio 0,05M en metanol                         | 3% Pd/C (200)                       | 24                            | -0,67 V                                           | -0,99 V              |
| metanolato sódico 0,05M en metanol                                   | 3% Pd/C (200)                       | 48                            | -0,63 V                                           | -0,90 V              |
| fosfato de tetraetilamonio 0,05M en acetona                          | 3% Pd/C (500)                       | 29                            | -0,64 V                                           | -0,72 V              |
| acetato sódico 0,05M en metanol                                      | 5% Pd/C (700)                       | 350                           | -0,96 V                                           | -0,90 V <sup>a</sup> |
| hidróxido sódico 0,1M en metanol (conteniendo 5% de agua)            | 5% Pd/C (700)                       | 330                           | -0,96 V                                           | -0,96 V <sup>a</sup> |

<sup>a</sup> potencial frente al ECS a C18:3 = 3,6 %.

TABLA XXI

| Tiempo<br>(min.) | Potenciales frente a ECS<br>durante la hidrogenación |                      | Trans<br>(%) | Composición de ácidos grasos(%) |       |       |       |       |
|------------------|------------------------------------------------------|----------------------|--------------|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                  | Después de absorber<br>500 ml de H <sub>2</sub>      | A C18:3 =<br>2%      |              | C16:0                           | C18:0 | C18:1 | C18:2 | C18:3 |
|                  |                                                      |                      | <1           | 10,5                            | 3,9   | 21,5  | 53,9  | 8,5   |
|                  | -0,62 V                                              | -0,83 V              | 8            | 10,6                            | 4,4   | 40,0  | 41,5  | 2,0   |
|                  | -0,72 V                                              | -0,83 V              | 7            | 10,5                            | 4,1   | 35,4  | 46,6  | 2,0   |
|                  | -0,86 V                                              | -0,87 V              | 7            | 10,5                            | 4,0   | 33,0  | 49,2  | 2,0   |
|                  | -0,67 V                                              | -0,99 V              | 5            | 10,5                            | 3,9   | 31,2  | 51,3  | 2,0   |
|                  | -0,63 V                                              | -0,90 V              | 7            | 10,5                            | 3,9   | 34,7  | 47,3  | 2,0   |
|                  | -0,64 V                                              | -0,72 V              | 7            | 10,4                            | 4,1   | 35,4  | 46,4  | 2,0   |
|                  | -0,96 V                                              | -0,90 V <sup>1</sup> | 7            | 10,6                            | 3,9   | 27,6  | 52,8  | 3,6   |
|                  | -0,96 V                                              | -0,96 V <sup>2</sup> | 6            | 10,6                            | 3,9   | 26,6  | 53,3  | 3,6   |

EJEMPLO 30

Se repite el Ejemplo 29.

El aparato descrito en la Figura 2 se carga con el catalizador (paladio al 3 % en carbón) y glicerol conteniendo  $\text{CH}_3\text{ONa}$  10 M.

Se aplica un potencial de hasta -0,93 V frente a ECS a una temperatura de 45°C en atmósfera de nitrógeno, durante 3 horas. La hidrogenación se realiza en un aparato como el mostrado en la Figura 3, cargado con 100 ml de aceite de soja y 450 ml de propanol-1.

Temperatura: 40°C. Presión atmosférica.

Carga del catalizador: 2,4 g de paladio al 3 % en carbón.

La Tabla XXII muestra los resultados.

TABLA XXII

|                                | Tiempo de hidrogenación (minutos) | Trans | Composición de ácidos grasos (%) |       |       |       |                   |
|--------------------------------|-----------------------------------|-------|----------------------------------|-------|-------|-------|-------------------|
|                                |                                   |       | C16:0                            | C18:0 | C18:1 | C18:2 | C18:3             |
| Aceite de partida              |                                   | <1    | 10,5                             | 3,9   | 21,5  | 53,9  | 8,5 <sup>a</sup>  |
| Con aplicación de un potencial | 46                                | 8     | 10,4                             | 3,9   | 28,2  | 53,8  | 2,0 <sup>aa</sup> |

<sup>a</sup> C18:3 contiene 0,4 % de isómeros designados como ácido 6,9,12-octadecatrienoico.

<sup>aa</sup> C18:3 contiene 1,4 % de ácido 6,9,12-octadecatrienoico y otros isómeros.

EJEMPLO 31

Se repite el Ejemplo 27 empleando paladio sobre resina cambiadora de ión como catalizador.

El catalizador se prepara adsorbiendo cloruro de pa-

1 ladio sobre la resina cambiadora de ión Amberlyst A27 en ácido acético diluido. Posteriormente el catalizador se reduce con  $\text{NaBH}_4$ . La resina contiene 14,2 % de paladio.

5 Se aplica un potencial de hasta -1,4 V frente a ECS al catalizador en acetona conteniendo PTEA 0,05 M, durante 135 minutos. El reactor de hidrogenación se carga con 100 ml de aceite de soja y 450 ml de acetona.

Temperatura: 24°C. Presión atmosférica.

10 Se emplean 130 mg de catalizador. La Tabla XXIII muestra los resultados:

TABLA XXIII

|                    | Tiempo de hidrogenación (minutos) | Trans (%) | Composición de ácidos grasos (moles %) |       |       |       |       |
|--------------------|-----------------------------------|-----------|----------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                    |                                   |           | C16:0                                  | C18:0 | C18:1 | C18:2 | C18:3 |
| 15 Aceite inicial  |                                   | <1        | 10,5                                   | 3,9   | 21,5  | 53,9  | 8,5   |
| Aceite hidrogenado | 191                               | 4         | 10,4                                   | 4,0   | 30,5  | 52,0  | 2,0   |

EJEMPLO 32

20 Se repite el Ejemplo 31 empleando paladio al 2 % en sílice como catalizador (carga del catalizador: 100 mg Pd/kg aceite) y aplicando un potencial de hasta -1,25 V frente a ECS, durante 60 minutos.

La Tabla XXIV muestra los resultados.

TABLA XXIV

|                       | Tiempo de hidrogenación (minutos) | Trans (%) | Composición de ácidos grasos (%) |       |       |       |       |
|-----------------------|-----------------------------------|-----------|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                       |                                   |           | C16:0                            | C18:0 | C18:1 | C18:2 | C18:3 |
| 25 aceite inicial     |                                   | <1        | 10,5                             | 3,9   | 21,5  | 53,9  | 8,5   |
| 30 aceite hidrogenado | 133                               | 6         | 10,5                             | 4,0   | 33,1  | 48,8  | 2,0   |

EJEMPLO 33

Se aplica el potencial al catalizador de acuerdo con el Ejemplo 27 en el aparato mostrado en la Figura 2. Se aplica un potencial de -1,3 V frente a ECS a un catalizador de paladio al 5 % en carbón y acetona conteniendo PTEA 0,05 M.

El contenido del compartimiento catódico se transfiere a un autoclave Parr que contiene 200 ml de aceite de soja y 400 ml de acetona.

Después el contenido del autoclave se calienta hasta 60°C bajo nitrógeno. Al iniciar la hidrogenación, se sustituye el nitrógeno por hidrógeno.

En un segundo experimento, sin aplicación de ningún potencial, se añaden 30 ml de PTEA 0,05 M en acetona al contenido del autoclave.

Las hidrogenaciones se realizan a una temperatura de 60°C y a una presión de 3 atmósferas.

La Tabla XXV ilustra los resultados:

TABLA XXV

| Potencial                      | Carga del catalizador (mg Pd/kg aceite) | Tiempo de hidrogenación (minutos) | Trans (%) | Composición de ácidos grasos (%) |       |       |       |       |
|--------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------|-----------|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                                |                                         |                                   |           | C16:0                            | C18:0 | C18:1 | C18:2 | C18:3 |
| Con aplicación de un potencial | aceite inicial                          |                                   | <1        | 10,5                             | 3,9   | 21,5  | 53,9  | 8,5   |
|                                | 200                                     | 48                                | 5         | 10,5                             | 4,0   | 32,3  | 49,7  | 2,0   |
| Sin potencial aplicado         | 25                                      | 21                                | 16        | 10,4                             | 6,3   | 49,1  | 31,1  | 2,0   |

EJEMPLO 34

Se repite el Ejemplo 33. El aparato mostrado en la Figura 2 se llena de acetona que contiene PTEA 0,05 M y 1,8 g de paladio al 5 % en carbón como catalizador. Se apli-

1 ca un potencial de hasta -1,0 V frente al ECS durante 85 minutos. La hidrogenación se realiza en un autoclave Parr de 1 litro que contiene 500 ml de aceite de soja.

Temperatura: 100°C. Presión: 4 atmósferas.

5 Los resultados se encuentran en la siguiente tabla:

TABLA XXVI

| Tiempo de hidrogenación (minutos) | Trans (%) | Composición de ácidos grasos (%) |       |       |       |       |
|-----------------------------------|-----------|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                                   |           | C16:0                            | C18:0 | C18:1 | C18:2 | C18:3 |
| 10 Aceite inicial                 | <1        | 10,5                             | 3,9   | 21,5  | 53,9  | 8,5   |
| 13                                | 13        | 10,5                             | 4,0   | 35,5  | 46,5  | 2,0   |

EJEMPLO 35

15 Se repite el Ejemplo 27. El aparato descrito en la Figura 2 se llena de acetona que contiene PTEA 0,05 M y 450 mg del catalizador paladio al 3 % en carbón. Se aplica un potencial de hasta -1,4 V frente a ECS. Al empezar la hidrogenación, el contenido del compartimiento catódico se transfiere al compartimiento del electrodo activo del reactor de hidrogenación.

20 La hidrogenación se realiza en un aparato como el mostrado en la Figura 3, que contiene 100 ml de aceite de linaza y 450 ml de acetona.

La hidrogenación se lleva a cabo a 24°C y a la presión atmosférica.

25 El aparato mostrado en la Figura 2 se llena de nuevo con acetona que contiene PTEA 0,05 M y 300 mg de paladio al 3. % en carbón como catalizador y se aplica un potencial de hasta -1,4 V frente a ECS. Después de que el aceite de linaza ha absorbido hasta 4000 ml de H<sub>2</sub>, se transfiere de nuevo el contenido del compartimiento catódico del aparato mos-

30

trado en la Figura 2 al reactor de hidrogenación.

Los resultados se encuentran en la Tabla XXVII:

TABLA XXVII

|                        | Aceite<br>inicial | Absorción de H <sub>2</sub> |         |         |         |
|------------------------|-------------------|-----------------------------|---------|---------|---------|
|                        |                   | 2500 ml                     | 5000 ml | 7000 ml | 8000 ml |
| C16:0 (%)              | 5,7               | 5,7                         | 5,7     | 5,7     | 5,7     |
| C18:0 (%)              | 3,5               | 3,5                         | 3,5     | 3,7     | 4,0     |
| C18:1 (%)              | 15,4              | 19,4                        | 27,0    | 40,7    | 52,0    |
| C18:2 (%) <sup>†</sup> | 16,1              | 38,3                        | 51,0    | 48,4    | 37,2    |
| C18:3 (%)              | 58,9              | 32,8                        | 12,2    | 1,1     | 0,0     |
| trans (%)              | <1                | 10                          | 19      | 25      | 29      |

<sup>†</sup> C18:2 (%) contiene algunos isómeros de ácido linoleico con dobles enlaces desplazados.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la hidrogenación selectiva de un compuesto orgánico poli-insaturado en presencia de un catalizador metálico, caracterizado porque el compuesto se hidrogena en presencia de un catalizador al que antes de iniciar la hidrogenación se aplica un potencial eléctrico externo mientras está en contacto con un electrolito disuelto en un líquido.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque el potencial eléctrico externo se aplica durante toda la hidrogenación.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque el potencial eléctrico externo se interrumpe una vez iniciada la reacción de hidrogenación.

1           4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque el potencial externo se aplica al catalizador en una vasija independiente del reactor de hidrogenación.

5           5. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el líquido que contiene un electrolito y el catalizador se introducen en una vasija de reacción bajo atmósfera de hidrógeno, se aplica un potencial externo al catalizador y después el compuesto que ha de ser hidrogenado se pasa a la vasija de reacción.

10          6. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el líquido que contiene un electrolito, el catalizador y el compuesto a hidrogenar se introducen en una vasija de reacción en atmósfera inerte, se aplica un potencial externo al catalizador y después se sustituye la atmósfera inerte por hidrógeno.

15          7. Un procedimiento según la Reivindicación 4, caracterizado porque el líquido que contiene un electrolito y el catalizador se introducen en la vasija independiente bajo una atmósfera inerte, se aplica un potencial eléctrico externo al catalizador y el contenido de la vasija se pasa al reactor de hidrogenación que ya contiene el compuesto que ha de ser hidrogenado.

20          8. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se emplea como catalizador un metal sobre un soporte.

25          9. Un procedimiento según la Reivindicación 8, caracterizado porque como metal se utilizan paladio metálico, platino, rodio, rutenio y/o níquel.

30          10. Un procedimiento según la Reivindicación 8, caracterizado porque el soporte está constituido por un metal,

1 negro de humo, sílice o una resina cambiadora de ión.

5 11. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el potencial externo se aplica al catalizador agitando una suspensión del catalizador para poner en contacto las partículas de este último con un electrodo al que se aplica un potencial eléctrico.

10 12. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque se aplica un potencial externo comprendido entre 0 V y -3 V, medido frente a un electrodo de calomelanos saturado.

13. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por utilizar como líquido un alcohol o una cetona.

15 14. Un procedimiento según la Reivindicación 13, caracterizado porque se utiliza como líquido agua, metanol, etanol, propanol, glicerol, acetona, metilcellosolve, acetónitrilo, hexano, benceno, o una mezcla de los mismos.

20 15. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque la relación ponderal del líquido a compuesto a hidrogenar está comprendida entre 1:1 y 20:1.

16. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque se utiliza como electrolito una sal de amonio cuaternario.

25 17. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque el electrolito se utiliza a una concentración comprendida entre 0,001 y 0,1 moles por litro.

30 18. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 a 17, caracterizado porque la hidrogenación se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre -20° y +200°C.

1

19. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado porque la hidrogenación se lleva a cabo a una presión comprendida entre 1 y 25 atmósferas.

5

20. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado porque se hidrogena un aceite triglicérido comestible.

10

21. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por: UN PROCEDIMIENTO PARA LA HIDROGENACION SELECTIVA DE UN COMPUESTO ORGANICO POLI-INSATURADO EN PRESENCIA DE UN CATALIZADOR METALICO.

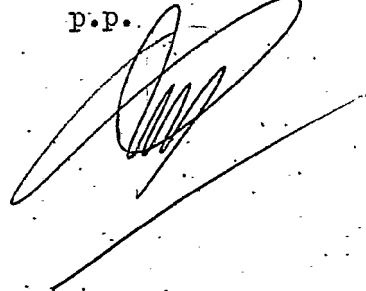
15

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva, que consta de cuarenta y siete páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

20

Madrid, 31 Diciembre 1.977

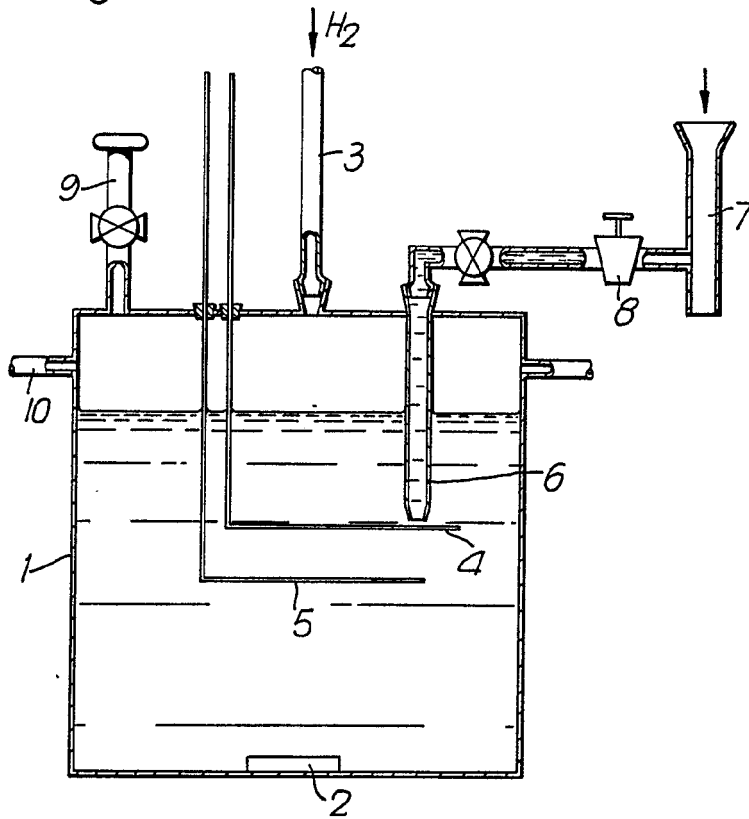
BERNARDO UNGRIA  
P.P.



25

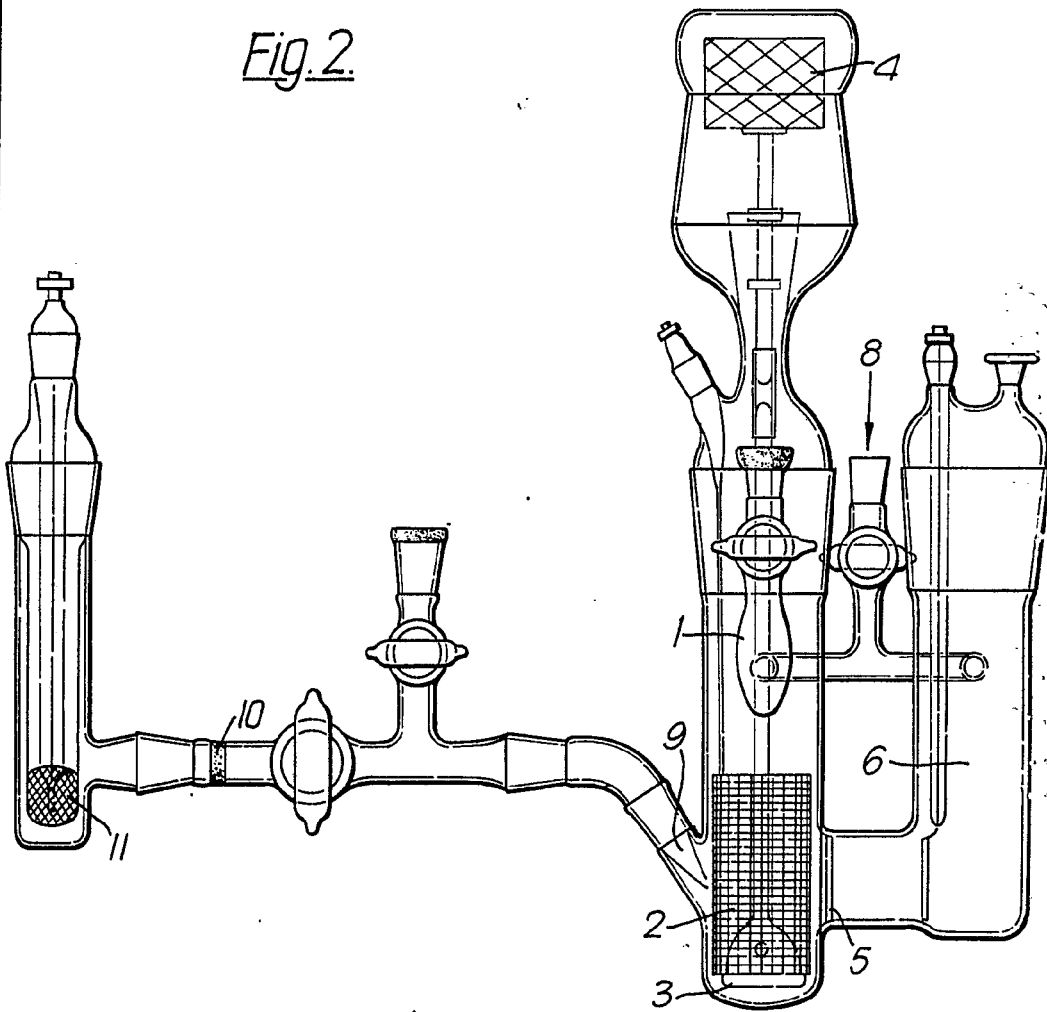
30

*Fig.1.*



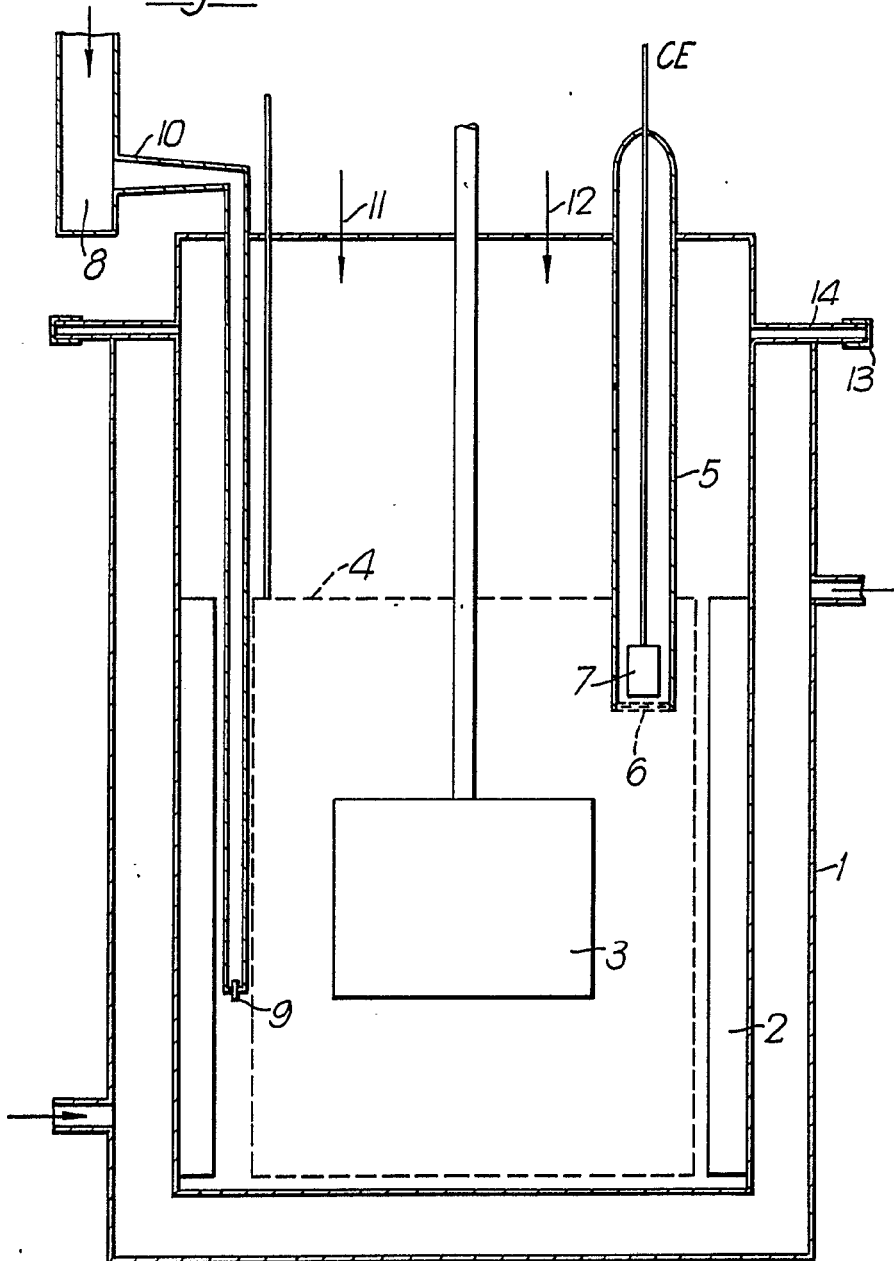
ESCALA VARIABLE  
Madrid, 31 diciembre 1.977  
BERNARDO UNGRIA  
p.p.

Fig. 2.



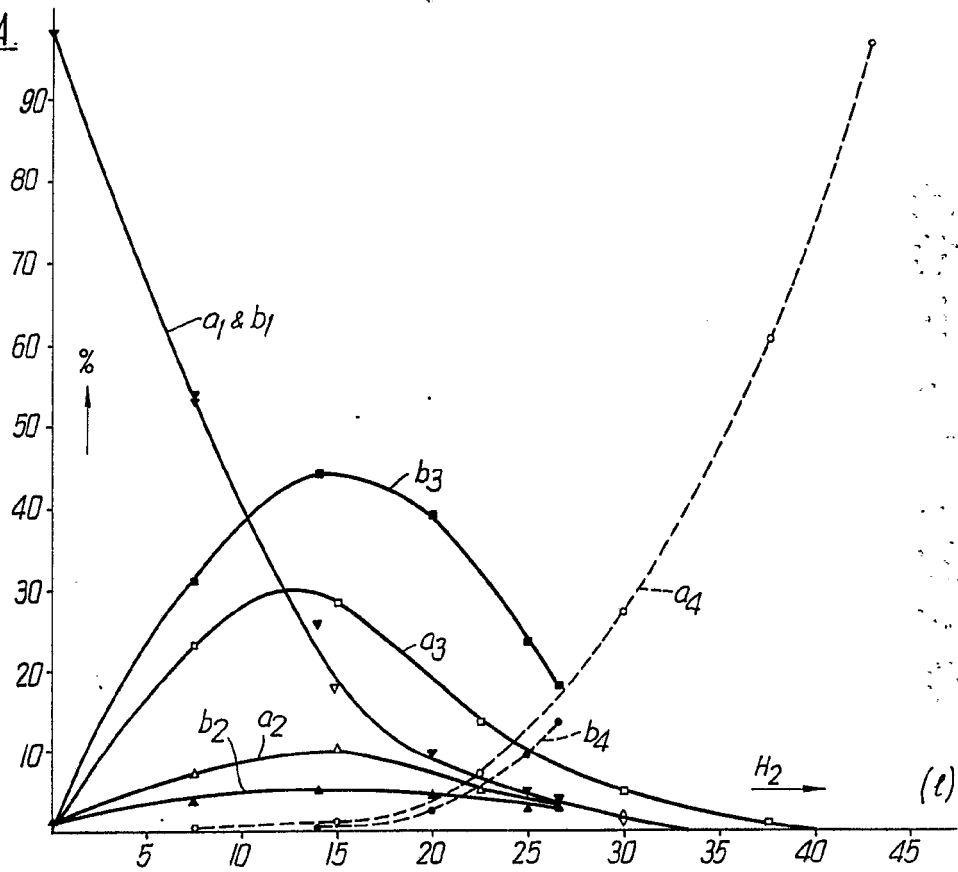
ESCALA VARIABLE  
Madrid, 31 diciembre 1.977  
BERNABO UNGRIA  
p.p.

Fig. 3.



ESCALA VARIABLE  
Madrid, 31 diciembre 1.977  
BERNARDO UNGRIA  
P.P.

Fig. 4A



ESCALA VARIABLE  
Madrid, 31 diciembre 1.977  
BERNARDO UNGRIA  
P.P.

